

ENG 02298 TRABALHO DE DIPLOMAÇÃO

**ELETRODEPOSIÇÃO DE ÓXIDO DE ZINCO COM INIBIDORES DE
CORROSÃO.**

Aluno: BRUNO PIENIS GARCIA
Matrícula: 00161562

Professores Orientadores: JAN WIELANT e
ÁLVARO MENEGUZZI

NOVEMBRO, 2014

ÍNDICE

Resumo.....	6
1 Introdução	7
2 Objetivo	9
3 Revisão Bibliográfica.....	10
3.1 Vantagens e características das chamadas nanodeposições.	10
3.3 Técnicas de aplicação e a eletrodeposição.	11
3.4 Análise da camada formada.	12
3.5 Atuação no objetivo proposto.	12
3.6 Inibidores.....	13
3.7 Inibidores utilizados.....	14
• Cloreto de Cério - CeCl_3	14
• Nitrato de Cério - CeNO_3	14
• Benzotriazol - $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$	14
• 2-Mercaptobenzimidazola (Mercapto) - $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2\text{S}$	15
• Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) - $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{NaO}_3\text{S}$	15
• Metassilicato de sódio (Metassilicato) - Na_2SiO_3	15
4 Procedimento Experimental	16
4.1 Identificação do material de teste	16
4.2 A preparação da amostra e a deposição de ZnO	16
4.3 Eletrodeposições	16
4.3.1 Processo 1 STEP	16
4.3.2 Processo 2 STEPS	18
4.4 Análise Superficial.....	19
4.5 Testes de pull-off	19
4.6 Testes de câmara úmida.....	20
5. Resultados e discussão dos resultados.....	21
5.1 Cloreto de cério.....	21
5.1.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática.....	21
5.1.2 Evolução da corrente durante a deposição.....	23
5.1.3 MEV	24

5.2 Nitrato de Cério (CeNO_3).....	25
5.2.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática	25
5.2.2 Evolução da corrente durante a deposição.....	26
5.2.3 MEV	27
5.3 Benzotriazola.....	28
▪ 1 STEP.....	28
5.3.1 FT-IR (1 e 2 STEPS).....	28
5.3.2 Teste de Corrosão – Polarização Potenciostática	30
5.3.3 Evolução da corrente durante a deposição.....	30
5.3.4 I(%) Eficiência de Inibição.....	31
5.3.5 MEV/EDS.....	32
▪ 2 STEPS	36
5.3.6 Teste de Corrosão – Polarização Potenciostática	36
5.3.7 I(%)Eficiência de Inibição.....	39
5.4 Mercaptobenzoimidazola	39
5.4.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática	39
5.4.2 I(%) Eficiência de Inibição.....	40
5.5 Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)	41
5.5.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática	41
5.5.2 I(%) Eficiência de Inibição.....	42
5.6 Metassilicato de Sódio (Metassilicato)	42
5.6.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática	42
5.6.2 I(%) Eficiência de Inibição.....	43
6 Força de adesão	44
6.1 Cola DP810	44
6.1.1 Testes de envelhecimento.....	46
3 Dias	46
1 Semana	48
2 Semanas	50
6.2 Cola DP490	52
7 Conclusões	54
8 Sugestões para futuros trabalhos	54

ÍNDICE DAS IMAGENS

Figura 1 Diferentes morfologias encontradas para o ZnO.....	11
Figura 2 Dispositivo de Ultrassom	16
Figura 3 (a) Esquema de uma célula eletrolítica para eletrodeposição; (b) Processo 1 STEP	17
Figura 4 Fotografia de (a) célula eletroquímica e (b) potenciostato.	17
Figura 5 Processo 2 STEPS. (a) 1 STEP; (b) 2 STEP.....	18
Figura 6 Imagem de amostras do teste pull-off.....	19
Figura 7 Aparato depois do teste de pull-off.....	20
Figura 8 Aparato antes do teste de pull-off.....	20
Figura 10 Amostras sofrendo envelhecimento na câmara.	20
Figura 9 Aparato do teste de envelhecimento	20
Figura 11 Efeito do CeCl_3 em deposições com ZnO após 2 segundos.	22
Figura 12 Efeito de CeCl_3 em deposição de ZnO após 5 segundos.	22
Figura 13 Efeito de diferentes concentrações de cloreto de cério na deposição de ZnO em HCl 1M.	23
Figura 14 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO e cloreto de cério. a) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 1000X; b) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 5000X; c) 5 mM de CeCl_3 , 5s de deposição, 1000X; d) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 5000X.	24
Figura 15 Efeito do CeNO_3 em deposições com ZnO depois de 2 segundos em HCl 1M.	25
Figura 16 Efeito do CeNO_3 em deposições com ZnO depois de 5 segundos em HCl 1M.....	26
Figura 17 Efeito de diferentes concentrações de nitrato de cério na deposição de ZnO	27
Figura 18 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO e nitrato de cério. a) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 1000X; b) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 5000X; c) 5 mM de CeNO_3 , 5s de deposição, 1000X; d) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 5000X.	28
Figura 19 Comparação de cada quantidade de benzotriazola e do branco feita por FT-IR.....	29
Figura 20 Comparação de amostras com benzotriazola e o branco feita por FT-IR após 8 horas de exposição.	29
Figura 21 Efeito da Benzotriazola em deposições com ZnO depois de 5 segundos em Na_2SO_4	30
Figura 22 Efeito de diferentes concentrações de benzotriazol na deposição de ZnO.....	31
Figura 23 Eficiência de inibição para todas as quantidades de benzotriazol utilizadas.	32
Figura 24 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO junto com 5ppm de Benzotriazol por 5 segundos. a) 500X; b) 1000x; c) 5000X; d) 10000x.....	33
Figura 25 EDS de amostra com benzotriazol mostrando a presença de Zn.	33
Figura 26 Comparação entre Zn e outros componentes de aço inoxidável na amostra com 5ppm de benzotriazol.	34
Figura 27 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO junto com 50ppm de benzotriazol por 5 segundos. a) 500X; b) 1000x; c) 5000X; d) 10000x.....	34
Figura 28 EDS de amostra com benzotriazol mostrando a presença de Zn.	35
Figura 29 Comparação entre Zn e outros componentes de aço inoxidável.	35

Figura 30 Efeito da benzotriazol em deposições utilizando processo 2 STEPS em Na ₂ SO ₄ 1M para diferentes concentrações.	38
Figura 31 Eficiência de cada da concentração de benzotriazol após o processo 2 STEPS em Na ₂ SO ₄ 1M.	39
Figura 32 Efeito da Mercaptobenzoimidazola em deposições com ZnO após 5 segundos em Na ₂ SO ₄	40
Figura 33 Eficiência de cada concentração de Mercaptobenzoimidazola após 5 segundos de deposição.	40
Figura 34 Efeito do dodecilbenzenosulfonato de sódio em deposições com ZnO após 5 segundos em Na ₂ SO ₄	41
Figura 35 Eficiência de cada concentração de dodecilbenzenossulfonato de sódio depois de 5 segundos de deposição.	42
Figura 36 Efeito de Metassilicato de sódio em deposições com ZnO após 5 segundos em Na ₂ SO ₄	43
Figura 37 Efeito de cada concentração de metassilicato de sódio depois de 5 segundos de deposição... ..	43
Figura 38 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810.	44
Figura 39 Fotos de falha das amostras de pull-off (Glue DP810). 100% de falha coesiva para todas as amostras.	45
Figura 40 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após 3 dias em câmara úmida.	46
Figura 41 Fotos de falha das amostras de pull-off (Glue DP810). A falha coesiva aparece em todas as amostras, mas a falha adesiva aparece na maioria dos casos.	47
Figura 42 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após uma semana em câmara úmida.	48
Figura 43 Fotos de falha das amostras de pull-off (Cola DP810). As falhas coesivas aparecem em todas as amostras, mas falhas adesivas nas bordas aparecem em todos os casos.	49
Figura 44 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após duas semanas em câmara úmida.	50
Figura 45 Fotos de falha das amostras de pull-off (Cola DP810). As falhas coesivas e adesivas aparecem em todas as amostras.	51
Figura 46 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP490.	52
Figura 47 Comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP490.	53

Resumo

A deposição de camadas de ZnO nanoestruturadas em metais é comumente utilizada no campo eletrônico e voltaico. Por meio da eletrodeposição, é possível formar nanoestruturas (pilares, cones, flores, etc.), e se criar rugosidades, à escala nanométrica ou submicrométrica. Devido a sua elevada área superficial específica, este tipo de estrutura pode ser benéfica para o controle e aumento da aderência, propiciando que as ligações entre substrato e revestimento possam ser realizadas através de interações químicas e mecânicas. Para aplicações eletrônicas, o tempo de deposição é geralmente mais longo que 1 minuto e para que possa ser considerado como industrialmente viável este processo (por exemplo, chapa de aço plano e indústria de folhas metálicas), este tempo deve ser fortemente reduzido.

O principal objetivo do presente trabalho consiste em investigar o processo de deposição de ZnO, de modo a formar camadas de ZnO nanoestruturadas, com boas propriedades de colagem, no período de alguns segundos de deposição e tentar melhorar a eficácia anticorrosiva incorporando inibidores, pois o ZnO é muito suscetível a corrosão em atmosferas ácidas e alcalinas tendo como parâmetros dados industriais e revestimentos com semelhante emprego.

Dois processos diferentes de deposição foram empregues para a investigação de cada inibidor: 1 STEP e 2 STEPS. Estes dois tipos de deposições foram realizadas para estudar cuidadosamente o comportamento de cada inibidor na superfície do aço inoxidável que foi o material escolhido para a composição deste estudo, uma vez que exibe uma corrosão limitada nas condições utilizadas de deposição e também por formar nanodepósitos bem organizados e com morfologia esperada em sua superfície.

1 Introdução

A adesão dos revestimentos e as colas para superfícies de metais são fortemente dependentes do tipo de cola empregada e das condições do substrato. Como o estado químico exato de uma superfície metálica é muitas vezes indefinido (por causa de envelhecimento, contaminações, etc.), o desenvolvimento de “colas universais” seria um avanço. Isto significa que cada superfície criada adere a um tipo específico de cola, independente de reatividade ou química envolvida. Criando rugosidades em superfície em nano e micro escala poderiam resultar em “superfícies colantes” universais, ou seja, que se adeririam a qualquer cola. O ato de inferir uma rugosidade em metais ao nível micrométrico já está bem estabelecido (por exemplo, feixe eletrônico de texturização, jateamento, etc.) e, portanto, não é de novidade e já se possui patentes. O ramo mais inovador atualmente é a exploração dos processos existentes para a geração de nanoestruturas a serem utilizadas para outros fins, e a utilização e melhoria destes para a melhoria da adesão entre substrato e tintas, colas, etc.

A deposição de camadas nanoestruturadas de ZnO em metais é comumente utilizada no campo dos eletrônicos e voltaicos. Por meio da eletrodeposição, é possível formar nanoestruturas (pilares, cones, flores, etc.) criando rugosidades à escala nanométrica ou submicrométrica. Devido à sua elevada área superficial específica, estes tipos de estruturas podem ser benéficas tanto para o controle de aderência quanto como uma interligação mecânica que pode ser feita, não sendo puramente dependentes de interações químicas. Para aplicações eletrônicas, o tempo de deposição é geralmente mais longo do que 1 minuto. Para o controle de aderência, este tempo deve ser fortemente reduzido antes que possa ser considerado industrialmente viável (por exemplo, indústrias de folha e chapa de aço plano).

No primeiro estudo realizado, cujos resultados não foram publicados um função de questões de sigilo na empresa, com o mesmo intuito de interligar rugosidades de tamanho micro e nano dispondo de ZnO para tal, as nanoestruturas de ZnO foram depositados com sucesso via electroleless e eletrodeposição em aços eletro galvanizados, aço galvanizado por imersão a quente, aço inoxidável e substrato de folha de cobre usando um eletrólito de concentração molar de 4 mM de ZnCl_2 e 0,02 M de H_2O_2 para tempos de deposição entre dois segundos e 15 minutos. Várias condições de deposição foram investigadas, como a temperatura do banho, agitação, potencial, tempo de deposição e pré-tratamento do substrato. Os resultados mostraram que a morfologia das estruturas de ZnO dependiam fortemente das condições empregadas.

Em geral, pode-se concluir que a deposição de nanoestruturas de ZnO potencialmente melhoram a aderência, mesmo por curtos tempos de deposição de ZnO (<1 minuto). A força de adesão foi melhorada para todos os tipos de substratos utilizados nos estudos, em maior ou menor grau, com exceção para o aço galvanizado por imersão a quente. Muito além dos resultados promissores encontrados de adesão, foi possível obter uma melhor compreensão do processo de deposição, e os parâmetros críticos. Na maioria dos casos, uma clara correlação pode ser feita entre a morfologia do ZnO e desempenho de adesão. Os melhores resultados de adesão foram obtidos quando as micro rugosidades inicialmente presentes foram combinadas com as nano rugosidades criados pelas estruturas de ZnO.

O segundo estudo, também de caráter confidencial, realizado com intuito de continuar a pesquisa com nanodeposições de ZnO, mostrou que usando as configurações corretas, tratamentos com menos de 1 segundo são suficientes para obter uma melhoria substancial na adesão. A durabilidade das ligações foi fortemente melhorada e está diretamente relacionada com o tempo de deposição (ou quantidades de ZnO depositados). As condições ótimas de processo para deposições rápidas utilizadas foram: 85°C a temperatura do banho, 40 mM de ZnCl_2 e uma faixa de 20 a 40 mM de H_2O_2 para a concentração do banho e o potencial escolhido foi -1,6V. Estas condições indicadas levaram aos melhores resultados e foram a base do estudo que se segue.

O aço inoxidável é o substrato que confere uma melhor capacidade de análise da camada de óxido de zinco formada (morfologia e uniformidade de deposição), assim foi escolhido como o metal de trabalho. Os depósitos individuais sendo eles nodulares ou pilares, com um diâmetro de cerca de 100 nm, foram formados a partir da camada base do aço. Para tempos mais longos de deposição, flocos grandes de ZnO foram cultivados, tendo um impacto negativo sobre o desempenho da ligação.

2 Objetivo

Encontrando as melhores condições para depositar o ZnO na superfície de aço inoxidável, o objetivo buscado é a melhora da eficiência contra a corrosão e o aumento da aderência. Deste modo, alguns inibidores foram selecionados para serem colocados em contato com Zn e H_2O_2 . Os inibidores utilizados foram os seguintes:

- Cloreto de Cério - $CeCl_3$
- Nitrato de Cério - $CeNO_3$
- Benzotriazol - $C_6H_5N_3$
- 2-Mercaptobenzimidazola (Mercapto) - $C_7H_6N_2S$
- Dodecilbenzenossulfonato de sódio (SDBS) - $C_{18}H_{29}NaO_3S$
- Metassilicato de sódio (Metassilicato) - Na_2SiO_3

Ensaio de corrosão, análise da evolução das correntes durante as deposições, utilização de microscópio eletrônico de varredura (SEM), espectroscopia de infravermelho (FT-IR), foram as ferramentas utilizadas para estudar o comportamento de cada inibidor na superfície do aço inoxidável.

3 Revisão Bibliográfica

3.1 Vantagens e características das chamadas nanodeposições.

Atualmente, a nanotecnologia vem sendo considerada a próxima revolução tecnológica, podendo vir a ser uma transformação com impactos imprevisíveis no âmbito mundial¹. Assim, a nanotecnologia estende a ciência dos materiais para o domínio de partículas e interfaces com dimensões extremamente pequenas, da ordem de um a cem nanômetros. Partículas deste tamanho, ou "nanopartículas", apresentam uma grande área superficial e, frequentemente, exibem propriedades mecânicas, ópticas, magnéticas ou químicas distintas de partículas e superfícies macroscópicas². O aproveitamento dessas propriedades em aplicações tecnológicas formam a base da nanotecnologia de materiais, (Gerais) auxiliando o desenvolvimento de novos produtos e melhoria de artigos das indústrias automobilísticas, tintas, vernizes, cerâmicas, têxteis, polímeros, borracha, silicone, cimentos, saúde, farmacêuticas, cosméticos entre outras.

3.2 Óxido de Zinco (ZnO) e seu potencial tecnológico.

Entre as várias nanoestruturas semicondutoras, as nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO) têm sido intensamente estudadas devido às suas potenciais aplicações em áreas diversificadas como³: cristais fotônicos⁴, fotodetectores⁵, varistores⁶ e células solares⁷.

O ZnO é um composto inorgânico, geralmente aparecendo como um pó branco, praticamente insolúvel em água. O pó é largamente utilizado como aditivo em vários materiais e produtos, incluindo polímeros, cerâmicas, vidros, cimentos, borracha (por exemplo, pneus de carro), lubrificantes, tintas, pomadas, adesivos, selantes, pigmentos, alimentos (fonte de nutrientes de Zn), baterias, retardadores de fogo, fitas de primeiros socorros, etc. O ZnO está presente na crosta terrestre como o mineral "zincite", no entanto, a maior parte do óxido utilizado comercialmente, é produzido sinteticamente¹.

O potencial tecnológico para aplicação de ZnO tem origem a partir de suas propriedades únicas, sendo um semicondutor de banda larga de ~ 3,37 eV e grande energia de ligação, girando em torno de 60 MeV (à temperatura ambiente), de elevada resistência mecânica, excelente estabilidade térmica e química nas condições de operação severas³.

Este semicondutor tem várias propriedades favoráveis: boa transparência, alta mobilidade dos elétrons, forte luminescência à temperatura ambiente, etc¹.

Já existem atualmente vários tipos de nanoestruturas compostas por ZnO comprovados por estudos científicos³. Alguns destes são nanofios, nanofitas, nanoflores, nanoanéis e nanobastões⁸. Abaixo alguns exemplos de nanoestruturas alcançadas pelo zinco em substratos e condições diversas.

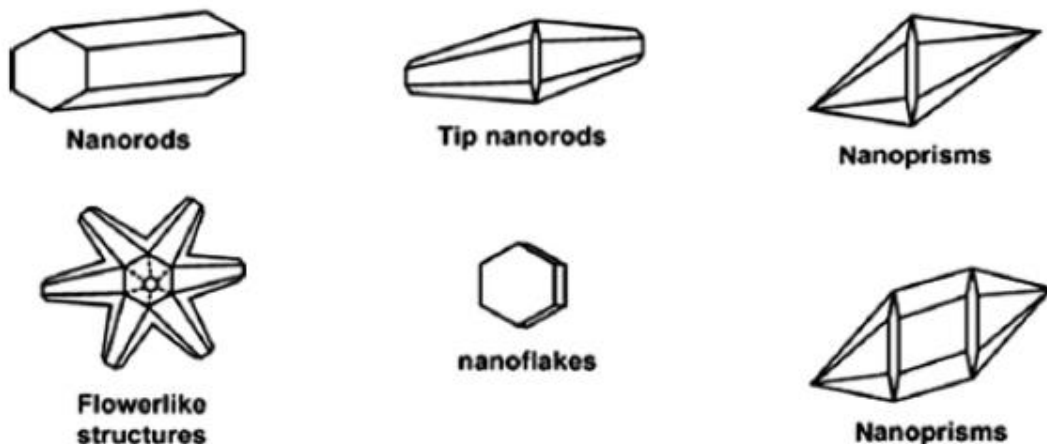


Figura 1 Diferentes morfologias encontradas para o ZnO

3.3 Técnicas de aplicação e a eletrodeposição.

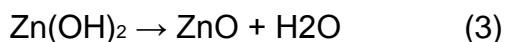
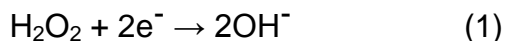
Numerosas técnicas são empregadas para sintetizar as nanoestruturas de ZnO, que incluem³ evaporação térmica⁹, deposição de vapor químico¹⁰, epitaxia por feixe molecular assistida por plasma¹¹, o método sonoquímico¹² (método de síntese que permite preparar uma grande variedade de materiais, inclusive nanoestruturados, a partir da radiação do ultrassom¹³) e deposição eletroquímica.¹³

A eletrodeposição catódica tem sido reconhecida como um dos métodos mais efetivos para preparar nanomateriais, pois é económico, não se utiliza de vácuo, sendo um método simples e de baixa temperatura, facilitando um dimensionamento de até níveis industriais. Ao variar os parâmetros do processo, tais como diferença de potencial, concentração do eletrólito e pH, a temperatura de funcionamento e do tempo de deposição, etc, a taxa de crescimento, a morfologia do filme e a sua espessura podem ser controlados de acordo com a exigência e aplicação.

Normalmente, a eletrodeposição de ZnO é baseada na redução de um precursor de oxigênio, incluindo cloreto, nitrato³, peróxido de hidrogênio¹⁴ e O₂ dissolvido¹⁵. Sendo utilizado na maior parte destes estudos o vidro como substrato¹³.

Entretanto pesquisadores mostraram recentemente que H₂O₂ apresenta algumas vantagens interessantes como um precursor, sendo melhor que compostos que se utilizam de outras substâncias como nitrato, cloreto e oxigênio. Seu uso é fácil e conveniente, já que este produto químico é altamente solúvel em meio aquoso e não produz subprodutos indesejados por redução^{16, 17}.

A eletrodeposição catódica de ZnO a partir da solução aquosa de sal de zinco utilizando peróxido de hidrogênio como precursor ocorre de acordo com as seguintes reações³:



No primeiro passo, os íons hidróxido são produzidos na superfície do cátodo (eletrodo ativo), através da redução de um precursor de oxigênio (Equação (1).) A partir da formação das hidroxilas, estas podem reagir quimicamente com os íons Zn^{+2} que existem na solução utilizada para formar $\text{Zn}(\text{OH})_2$ no cátodo (a Equação (2).). Subsequentemente, o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é espontaneamente desidratado em partículas de ZnO sobre o eletrodo de trabalho (Equação (3).) formando concretamente o filme de óxido sobre o substrato em utilização³.

3.4 Análise da camada formada.

A caracterização do tamanho das nanopartículas requer métodos de análises específicos, com técnicos treinados e experientes em análise de nanoestruturas. A adsorção gasosa de nitrogênio é uma técnica para determinação da área superficial, onde, considerando que todas as partículas são esféricas, aplica-se uma equação matemática específica para obtenção do tamanho médio das partículas¹. O Zetasizer (instrumento utilizado para se medir o potencial zeta que é a medida da magnitude da repulsão ou da atração eletrostática ou das cargas entre partículas¹⁸), é comumente utilizado para análises de tamanho de partículas, porém, há necessidade de uma boa dispersão do material, evitando aglomerações que impeçam um resultado preciso. Outra forma de caracterizar o tamanho das nano partículas é através de imagens obtidas por microscópios de força atômica (MFA) ou eletrônicos, como o microscópio eletrônico de varredura (MEV). Estas imagens são analisadas por meio de um programa computacional, o qual fornece o tamanho médio das partículas por análise estatística, e a partir daí pode-se ter uma visão melhor de diversas características da camada aplicada sobre o substrato, de maneira a contribuir com o desenvolvimento do trabalho e análise de condições impostas. Além disso, a espessura e a qualidade da camada formada na superfície do material vão também depender do tipo de deposição que foi feita, englobando qualidade de materiais e cuidados laboratoriais¹.

3.5 Atuação no objetivo proposto.

Através da eletrodeposição catódica consegue-se resultados expressivos com a camada de ZnO sobre a superfície do aço. De acordo com (B. Ramezanzadeh, 2011) experiências adicionando ZnO evidenciaram uma resistência à corrosão do revestimento reforçado com as partículas de tamanho nano consideravelmente maior do que o reforço com as partículas de tamanho micro. Além disso, a resistência do revestimento reforçado com as partículas de tamanho nano contra a degradação hidrolítica, efeito da exposição ao eletrólito corrosivo, foi maior do que o reforço com as

partículas de tamanho micro, provando-se a viabilidade e o bom comportamento das nano partículas de oxido de zinco contra ambientes agressivos¹⁹.

3.6 Inibidores

Os metais puros e as ligas metálicas reagem quimicamente e ou eletroquimicamente com o meio corrosivo para formar um composto estável, em que a perda de metais ocorre. O composto formado é chamado de produto de corrosão e torna-se a superfície do metal corroído. A corrosão envolve o movimento de íons metálicos na solução em áreas ativas (ânodo), a passagem de elétrons do metal para um receptor em zonas menos ativas (cátodo), uma corrente iônica na solução, e uma corrente eletrônica no metal.

O processo catódico requer a presença de um aceitador de elétrons tal como oxigênio ou agentes oxidantes ou íons de hidrogênio ^{20, 21, 22, 23, 24, 25}. A corrosão pode ser minimizada por estratégias adequadas que por sua vez retardam ou param completamente as reações anódicas, catódicas ou ambas.

Entre os vários métodos de controle de corrosão e prevenção, a utilização de inibidores de corrosão ^{26, 27, 28, 29, 30, 31} é muito popular. Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas concentrações em meios corrosivos diminuem ou previnem a reação do metal com o meio. Os inibidores são adicionados em muitos sistemas como, sistemas de refrigeração, unidades de refino, produtos químicos, unidades de produção de petróleo e gás, caldeira, etc. Os inibidores tem como função a adsorção de íons ou moléculas na superfície do metal. Eles reduzem a taxa de corrosão pelo:

- Aumento ou diminuição das reações anódicas e/ou catódicas.
- Diminuição da taxa de difusão para os reagentes na superfície do metal
- Diminuição da resistência elétrica da superfície do metal

Os inibidores são muitas vezes de fácil emprego e oferecem a vantagem da aplicação in-situ, sem causar qualquer perturbação significativa no processo. No entanto, existem várias considerações para a escolha de um inibidor:

- O custo do inibidor pode ser às vezes muito alto quando o material envolvido é caro ou quando a quantidade necessária é enorme.
- A toxicidade do inibidor pode causar efeitos comprometendo os seres humanos e outras espécies vivas.

- A disponibilidade do inibidor vai determinar a sua seleção, e se a sua disponibilidade é baixa, torna-se muitas vezes caro o seu uso.

- Sua agressividade ao meio ambiente. ³²

3.7 Inibidores utilizados

- Cloreto de Cério - CeCl_3

O cloreto de cério, CeCl_3 , é conhecido como um inibidor eficaz e ambientalmente aceitável para utilização com zinco ou aço galvanizado quando sofrem corrosão em soluções de cloreto ^{33, 34, 35, 36}. A eficácia da inibição de corrosão para o composto junto de zinco numa solução de NaCl 0,5 M e 30°C é maior do que 91% para a concentração de $c > 3 \times 10^{-4} \text{M}$ ³³.

Este inibidor dificulta o processo catódico de corrosão do zinco, principalmente pela formação de uma rica camada de óxido de cério hidratada na superfície do zinco. Forma-se uma película de proteção semelhante no eletrodo com um tratamento em solução com concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ a 30°C durante 30 minutos ³⁷. Esta película impede significativamente corrosão do zinco quando exposto a uma solução 0,5 M de NaCl durante muitas horas ^{37, 38}.

- Nitrato de Cério - CeNO_3

Sílicas híbridas baseadas em revestimentos orgânicos-inorgânicos foram desenvolvidas por meio do método de sol-gel para proteger uma liga metálica AA2024 da corrosão. De modo a ter uma proteção ativa baseada na auto-cura de defeitos, um inibidor de corrosão, nitrato de cério, foi introduzido no sistema de revestimento. Os resultados mostraram que a melhoria do desempenho do revestimento foi alcançada pelos revestimentos dopados pelo inibidor de nitrato de cério. Este efeito deve-se à possibilidade do nitrato de cério poder ser libertado aos defeitos no revestimento, onde a precipitação de hidróxidos de cério (que são os produtos da reação de íons de cério com grupos OH) podem diminuir a área exposta ao bloquear o defeito, reduzindo a taxa de corrosão. ³⁹

- Benzotriazol - $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$

Benzotriazol e seus derivados formam complexos muito fortes com transições metálicas e são amplamente utilizados como inibidores de corrosão para cobre e ligas

que contenham cobre ^{40, 41, 42, 43, 44}. Também já foi usado em aeronaves, fluidos anticongelantes para rodovias, fluidos de freio, óleos lubrificantes e sistemas de refrigeração industrial ⁴⁵. Foram utilizados por diversos autores para inibir a corrosão do ferro em soluções de NaCl ⁴³ e do aço em soluções ácidas ^{46, 47}. A sua eficiência na inibição corrosiva depende do tipo e concentração de aditivos e é atribuída à formação de complexos insolúveis que protegem a superfície do metal. ⁴⁸

- 2-Mercaptobenzimidazola (Mercapto) - $C_7H_6N_2S$

Um grupo de pesquisa mostrou ⁴⁹ que o 2-mercaptobenzimidazola, pode ser muito útil como um inibidor de corrosão para o aço sob condições altamente ácidas e afirmou que a eficácia do composto heterocíclico pode estar intimamente associada à sua estrutura molecular. Este estudo aumenta a ideia de uma considerável adsorção molecular do 2-mercaptobenzimidazola na superfície do metal, utilizando-se para a análise um eletrólito composto por H_2SO_4 , amplamente utilizado para avaliar as propriedades inibidoras de corrosão de diferentes moléculas ^{50, 51, 52, 53}.

- Dodecilbenzeno sulfonato de sódio (SDBS) - $C_{18}H_{29}NaO_3S$

Estudos de inibição da corrosão de Al puro, (Al + 6% de Cu) e ligas (Al + 6% de Si), em solução de HCl 1,0 M utilizando dodecilbenzeno sulfonato de sódio como um inibidor mostraram que a resistência à corrosão de três amostras em solução de 0,10 M HCl aumentam na ordem: Al > (Al + 6% Cu) > (Al + 6% de Si). A presença do dodecilbenzeno sulfonato de sódio inibe a corrosão das três amostras de Al na solução 1,0 M de HCl. Medidas de polarização mostraram que este componente se comporta como um surfactante inibidor catódico. A inibição é devido à adsorção do tensoativo na superfície das três amostras de Al e o bloqueio dos locais ativos. ⁵⁴

- Metassilicato de sódio (Metassilicato) - Na_2SiO_3

A introdução do inibidor metassilicato de sódio na solução inicial dá origem a uma redução acentuada na taxa de corrosão. Aparentemente, isto pode ser associado com um dano menor à corrosão na superfície dos substratos, afetando a cinética dos processos, como pode ser visto pelas curvas de polarização obtidas em estudos. A adição do inibidor para a solução basicamente retarda o processo anódico, e quase não tem efeito sobre o processo catódico. O mecanismo de travagem do processo anódico pode ser explicado, por sua vez, pelo aparecimento de uma película de proteção sobre a superfície do metal devido a adsorção do inibidor. ⁵⁵

4 Procedimento Experimental

4.1 Identificação do material de teste

O material utilizado foi o aço inoxidável recozido brilhante 304 – Arcelor Mittal.

4.2 A preparação da amostra e a deposição de ZnO

Antes da deposição, as amostras foram limpas por ultrassom em etanol durante um mínimo de 10 minutos (Figura 1).



Figura 2 Dispositivo de Ultrassom

A deposição de nanoestruturas de ZnO foi realizada num eletrólito constituído por ZnCl_2 , H_2O_2 e mais um dos inibidores escolhidos para estudo, diluído em água destilada. O eletrólito foi adicionado a um frasco de 800mL, aqueceu-se a uma temperatura constante e agitado por um agitador magnético. Após o processo de deposição, os substratos que continham uma área de 35 mm x 140 mm foram enxaguados com água destilada e secados com ar seco.

4.3 Eletrodeposições

4.3.1 Processo 1 STEP

Se não ocorrerem reações espontâneas, um potencial externo pode ser aplicado. Neste caso, uma configuração contendo dois ou de três eletrodos é necessária (ver Figura 3).

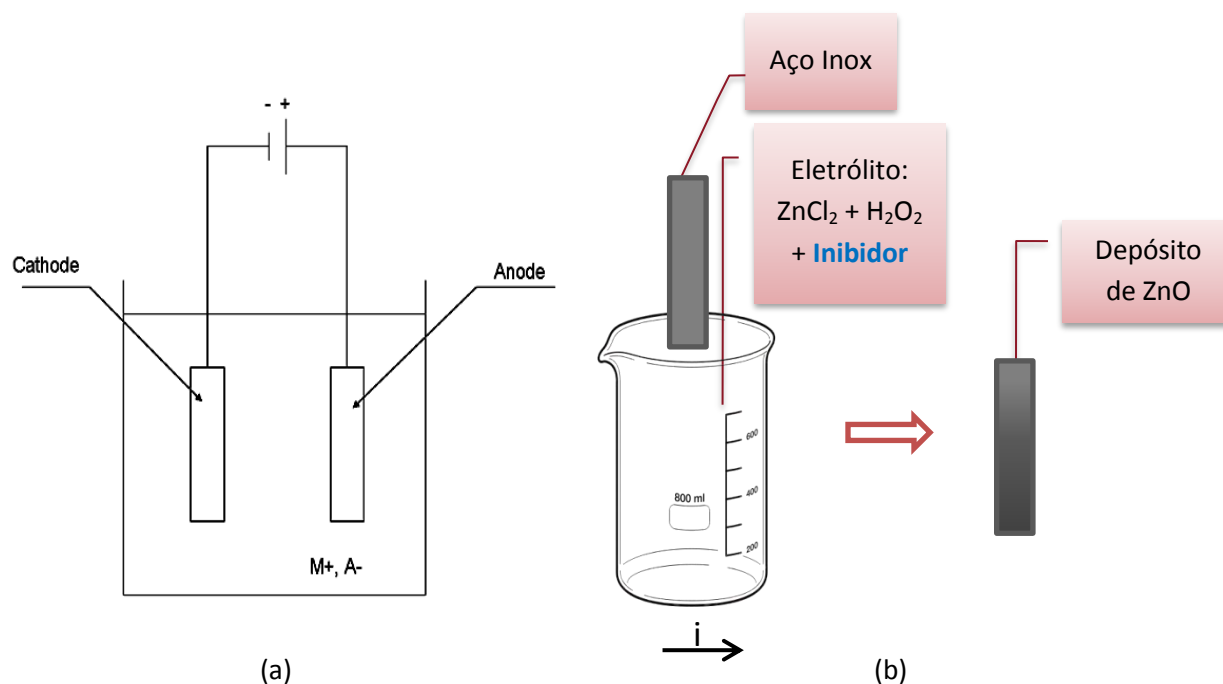
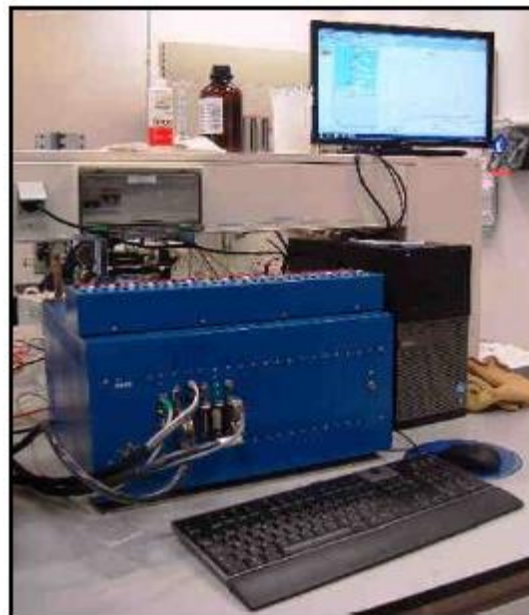


Figura 3 (a) Esquema de uma célula eletrolítica para eletrodeposição; (b) Processo 1 STEP

A síntese foi realizada em uma solução convencional possuindo uma célula eletroquímica de três eletrodos, onde o substrato é o eletrodo de trabalho, a grelha cilíndrica de platina é o contra-eletrodo e um eletrodo de Ag/AgCl, o eletrodo de referência, ver figura 4.



(a)

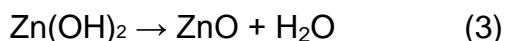
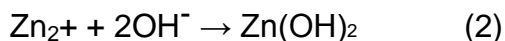


(b)

Figura 4 Fotografia de (a) célula eletroquímica e (b) potenciostato.

O eletrólito foi agitado por meio de um agitador magnético, para evitar a formação de uma fração de pó de ZnO solta na superfície do metal e facilitar as reações envolvidas. Um computador analisador com controle eletroquímico (Modular 16 Canais potenciostato/galvanostato/EIS- Marca: VMP3 de Biologic) foi usado para manter a polarização catódica a um potencial constante em relação ao eléctrodo de referência.

A deposição de ZnO a partir da solução aquosa de sal de zinco ocorre de acordo com as seguintes reações:



Na primeira reação, os íons hidróxido são produzidos na superfície do cátodo (eletrodo ativo), através da redução de um precursor de oxigênio (Equação (1)). Que reage quimicamente com íons de Zn^{2+} na solução para formar $\text{Zn}(\text{OH})_2$ no cátodo (Equação (2)). Subsequentemente, o $\text{Zn}(\text{OH})_2$ é espontaneamente desidratado em partículas de ZnO sobre o eletrodo de trabalho (Equação (3)).

Após esta sequência de reações temos uma amostra com camada de ZnO depositada.

4.3.2 Processo 2 STEPS

A fim de ajudar a compreender o comportamento do inibidor na superfície, a viabilidade de deposição de cada inibidor na superfície do aço inoxidável e a sua eficiência, depois de receber a camada de ZnO igualmente ao final do processo de 1 STEP, a amostra é submersa dentro de um frasco com água destilada e o inibidor em estudo, conforme a figura 5. Diferentes tempos de exposição são analisados: 1h, 2h, 3h, 6h, 8h, 24h e 65h.

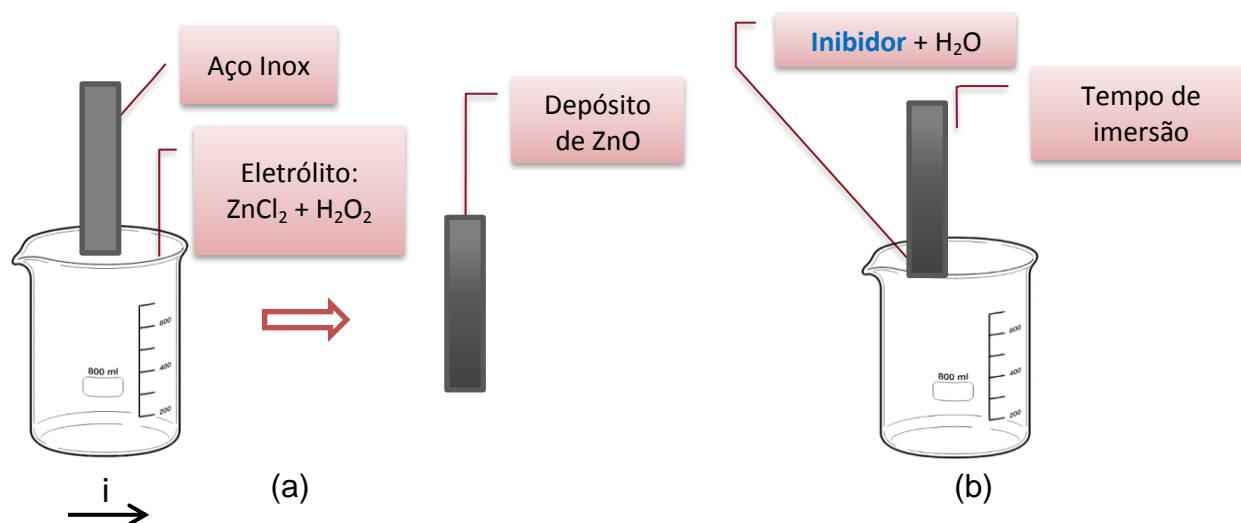


Figura 5 Processo 2 STEPS. (a) 1 STEP; (b) 2 STEP.

4.4 Análise Superficial

Para investigar a morfologia do depósito de ZnO no substrato metálico foi utilizado um aparelho de microscopia eletrônica de varredura (LEO 1530 Gemini SEM).

4.5 Testes de pull-off

Para a realização dos testes de pull-off, cilindros de alumínio (20 mm de diâmetro) e amostras (2,5 cm X 4 cm), de aço inox com e sem deposições de ZnO junto com os inibidores, foram utilizadas como substratos, exemplos das amostras na figura 6.

A cola é aplicada na superfície metálica em conjunto com algumas partículas de vidro de 0,2 mm de diâmetro, a fim de controlar a espessura da junta. Posteriormente, a amostra e o cilindro são pressionados juntos manualmente.

Após a cura da cola, uma peça de aço com as mesmas dimensões do que as amostras é colada na parte traseira da amostra (ver figura 5). Este passo é necessário para aumentar a espessura das folhas, caso contrário, a amostra pode ser deformada durante a sua retirada na máquina de pull-off.



Figura 6 Imagem de amostras do teste pull-off

Antes do ensaio, a cola excedente em torno das bordas dos cilindros foi removida utilizando-se de ferramentas de corte com 22 e 24 mm de diâmetro, e qualquer remanescência adesiva foi removida. Em seguida, o cilindro é posicionado no banco de ensaio, conforme apresentado nas figuras 7 e 8. As agarras se movem na direção vertical a uma velocidade de teste de 10 mm/min. A força resultante do teste de pull-off mensurada foi a média calculada por pelo menos cinco medições.

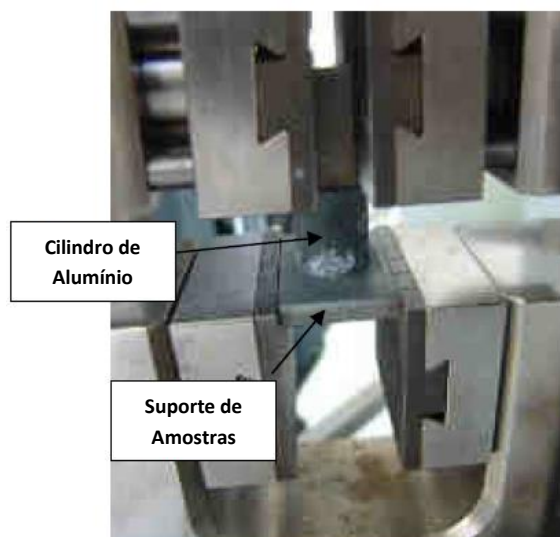


Figura 8 Aparato antes do teste de pull-off

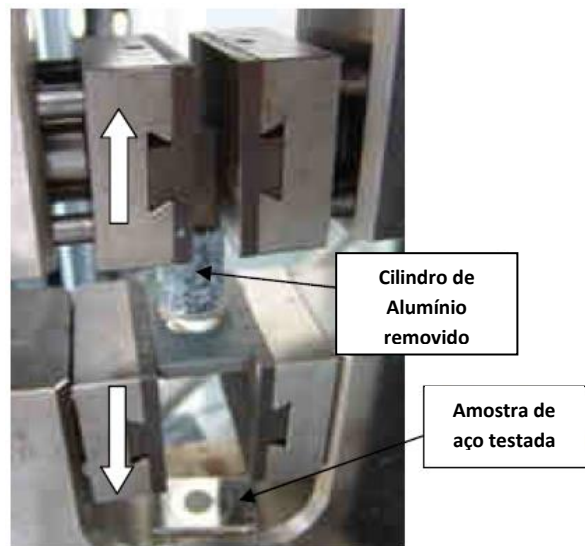


Figura 7 Aparato depois do teste de pull-off

4.6 Testes de câmara úmida

A durabilidade das juntas adesivas, também foi testada. Algumas amostras confeccionadas para o teste de pull-off foram colocadas em uma câmara úmida com 100% de umidade (figura 9 e 10), a uma temperatura constante de 40 ° C, durante 3 dias, uma semana e duas semanas. O objetivo era verificar uma possível melhoria da resistência da junta adesiva contra a umidade, devido à camada de ZnO superficial.



Figura 9 Aparato do teste de envelhecimento



Figura 10 Amostras sofrendo envelhecimento na câmara.

5. Resultados e discussão dos resultados

Um estudo paramétrico com o objetivo principal de incorporar ou codepositar outros óxidos ao mesmo tempo a formação de ZnO, a partir de dados da literatura, foi realizada em aço inoxidável. Os inibidores estudados foram: Cloreto de Cério (CeCl_3), nitrato de cério (CeNO_3), benzotriazol (Benzo), Mercaptobenzoimidazola (mercaptop), dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS), metassilicato de sódio (Metassilicato). Aço inoxidável foi selecionado como substrato pois trabalhos anteriores mostraram que as camadas estruturadas de ZnO podem ser facilmente formadas neste material.

As condições utilizadas para todos os inibidores são apresentados na tabela 1.

Tabela 1: Condições padrão

Temperatura		82°C
Potencial		-1,6 V
Tempo de deposição		5s
Concentração do eletrólito	ZnCl ₂	2mM
	H ₂ O ₂	2mM

5.1 Cloreto de cério

As concentrações escolhidas para analisar o cloreto de cério em contato com ZnO foram: 1 mM, 5 mM, 10 mM que correspondem a 372ppm, 1860ppm, 3725ppm. Usando o processo 1 STEP para analisar o comportamento do cloreto de cério na superfície de aço inoxidável, a solução produziu gases, resultado que não se adequa a uma linha industrial inviabilizando sua adesão a qualquer tipo de material e sendo prejudicial ao meio ambiente.

5.1.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática

Nas figuras 11 e 12, é possível ver um pequeno efeito do cloreto de cério entre deposições com 2 e 5 segundos, utilizando HCl 1M como solvente. O potencial e a corrente, que resultam da incorporação do cloreto de cério no substrato, são muito próximos dos valores de ensaio para o branco, que podem significar imediatamente que o uso de cloreto de cério como um inibidor não contribui para a melhoria do comportamento contra a corrosão.

- Deposição com 2 segundos:

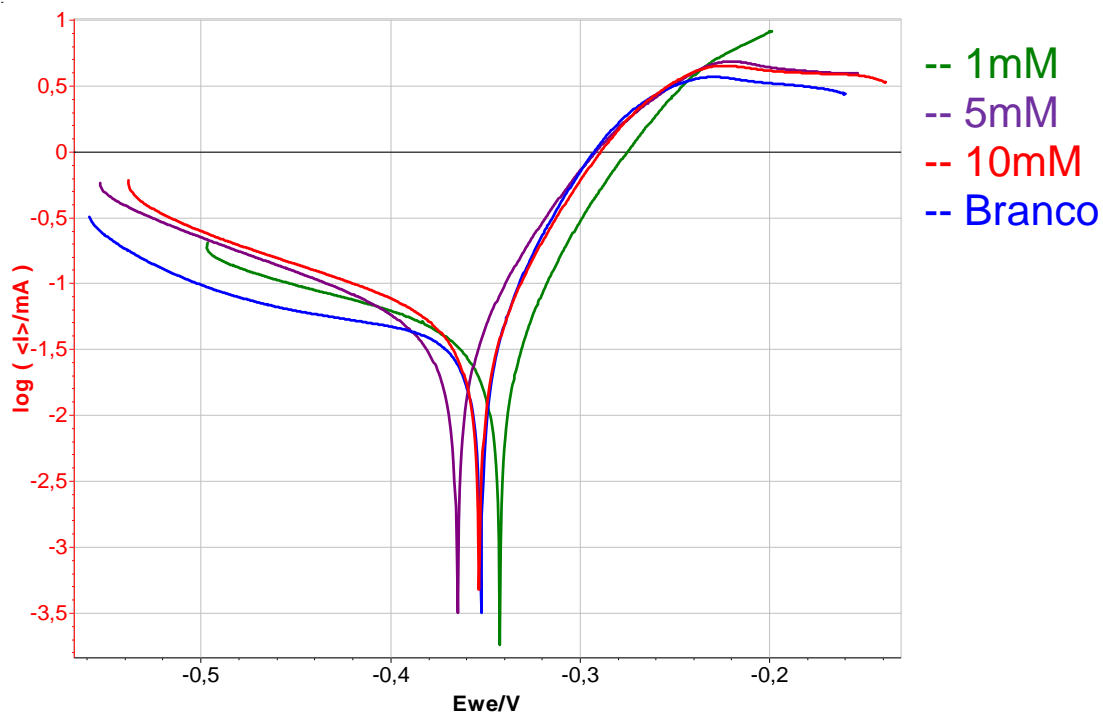


Figura 11 Efeito do $CeCl_3$ em deposições com ZnO após 2 segundos.

- Deposição com 5 segundos:

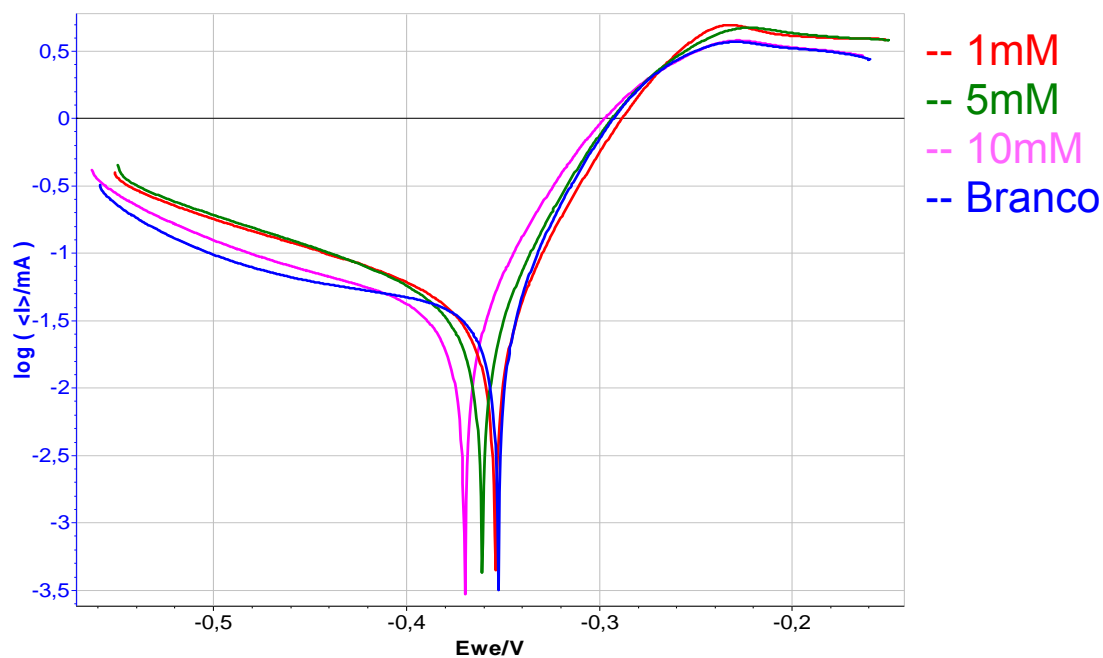


Figura 12 Efeito de $CeCl_3$ em deposição de ZnO após 5 segundos.

5.1.2 Evolução da corrente durante a deposição

O perfil da curva do branco mostrada na figura 13 é a forma que indica a obtenção de nanopilares de ZnO, que resultam nos melhores resultados já descobertos em pesquisas anteriores e que são buscadas em todos os tipos e parâmetros de deposições. Este tipo de curva configura que ocorreu a formação dos nanopilares, garantindo após testes de envelhecimento e pull-off uma maior resistência corrosiva e mecânica. As outras curvas correspondem a diferentes quantidades de cloreto de cério, sendo claro de se ver que o comportamento das curvas não correspondem à forma ideal mencionada anteriormente e apresentam provavelmente diferente morfologia de ZnO na superfície. Ao aumentar a quantidade de inibidor a velocidade de reação e a quantidade de ZnO na superfície diminuem pois os potenciais mostrados são cada vez mais negativos e o perfil encontrado no branco que indica a presença de ZnO, desaparece.

- Deposição com 5 segundos:

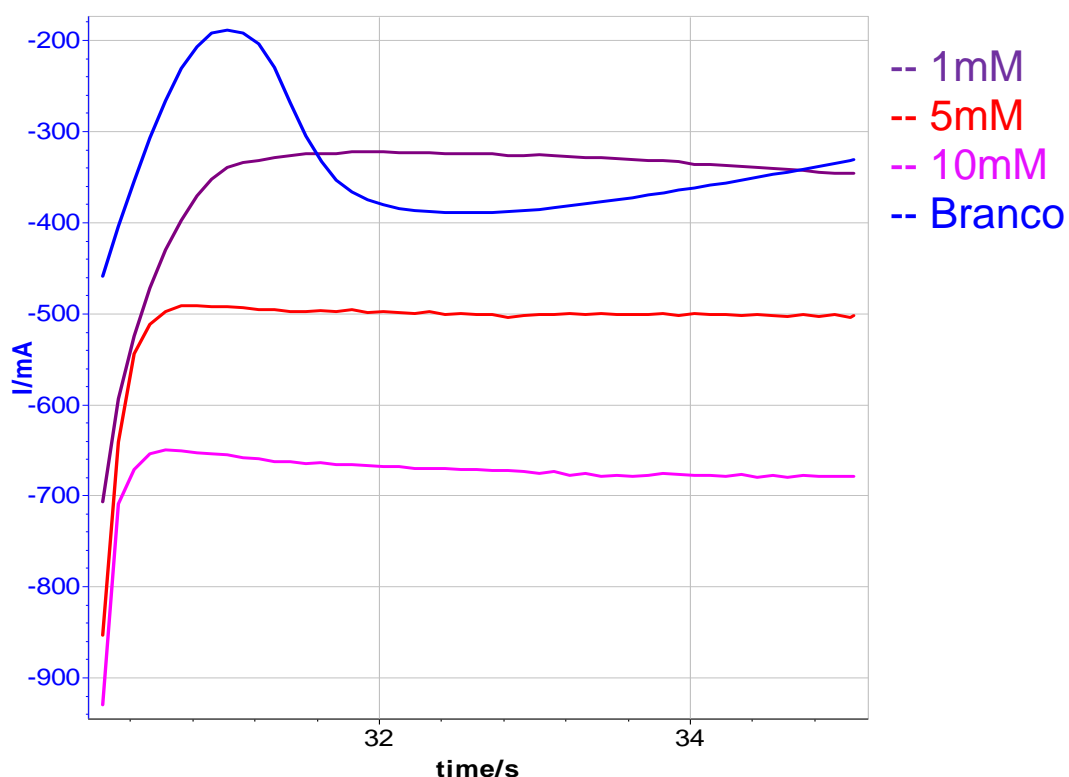


Figura 13 Efeito de diferentes concentrações de cloreto de cério na deposição de ZnO em HCl 1M.

5.1.3 MEV

As imagens obtidas utilizando o MEV provaram que não existe formação de ZnO na superfície de aço inoxidável e mostrou o ataque superficial ocorrido pela interação do cloreto de cério com o substrato depois de 2 e 5 segundos de deposição conforme pode ser visto na figura 14.

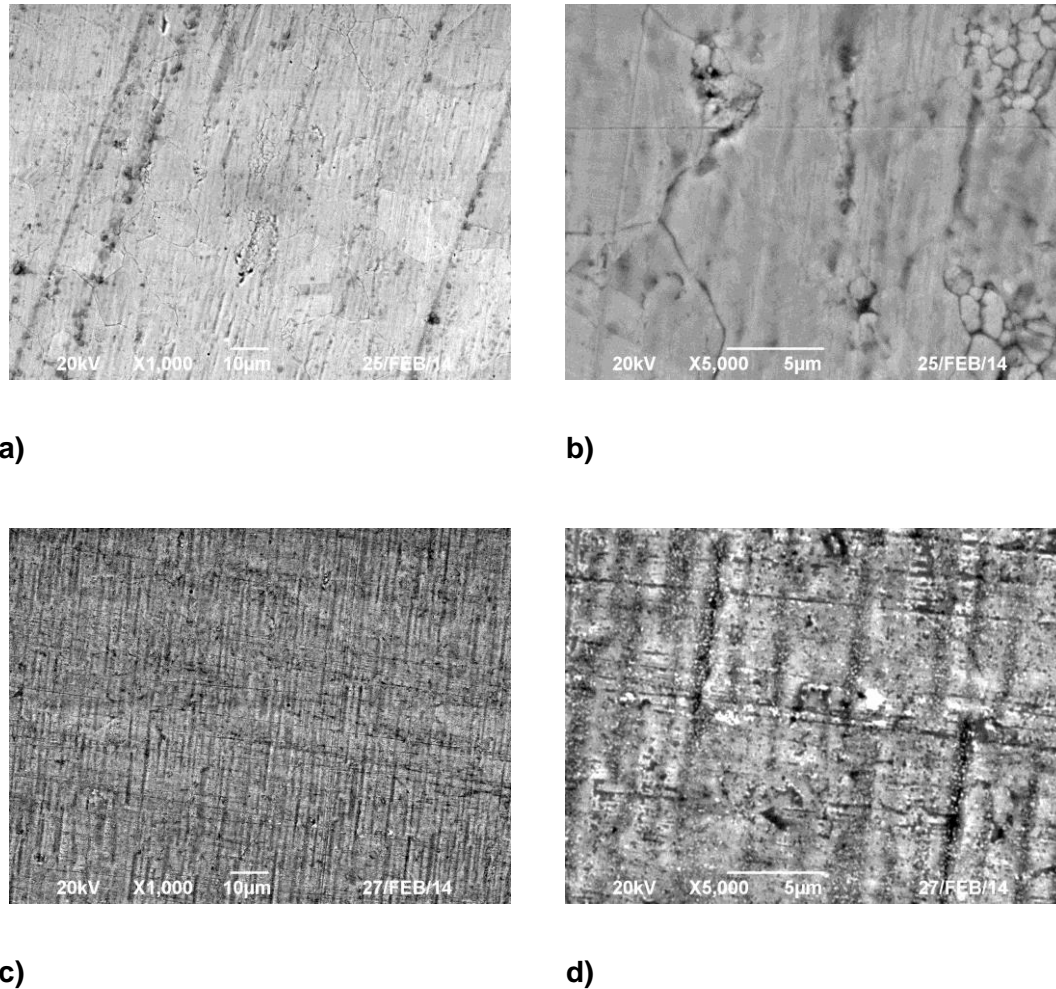


Figura 14 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO e cloreto de cério. a) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 1000X; b) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 5000X; c) 5 mM de CeCl_3 , 5s de deposição, 1000X; d) 5 mM de CeCl_3 , 2s de deposição, 5000X.

5.2 Nitrato de Cério (CeNO_3)

As concentrações escolhidas para analisar o nitrato de cério em contato com ZnO foram: 1 mM, 5 mM, 10 mM, 15 mM que correspondem a 548ppm, 2741ppm, 5482ppm e 8223ppm. Usando o processo de 1 STEP para analisar o comportamento do nitrato de cério na superfície de aço inoxidável. A solução produzida emitiu gases, resultado que não se adequa a uma linha industrial inviabilizando sua adesão a qualquer tipo de material e sendo prejudicial ao meio ambiente.

5.2.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática

Nas figuras 15 e 16, é possível analisar um pequeno efeito do nitrato de cério em deposições com 2 e 5 segundos usando HCl 1M. Realizando-se uma comparação com o branco, algumas concentrações tiveram potencial maior e correntes menores, significando que, através do teste de corrosão, o uso de nitrato de cério como um inibidor pode contribuir para melhorar o comportamento contra a corrosão.

- **Deposição com 2 segundos:**

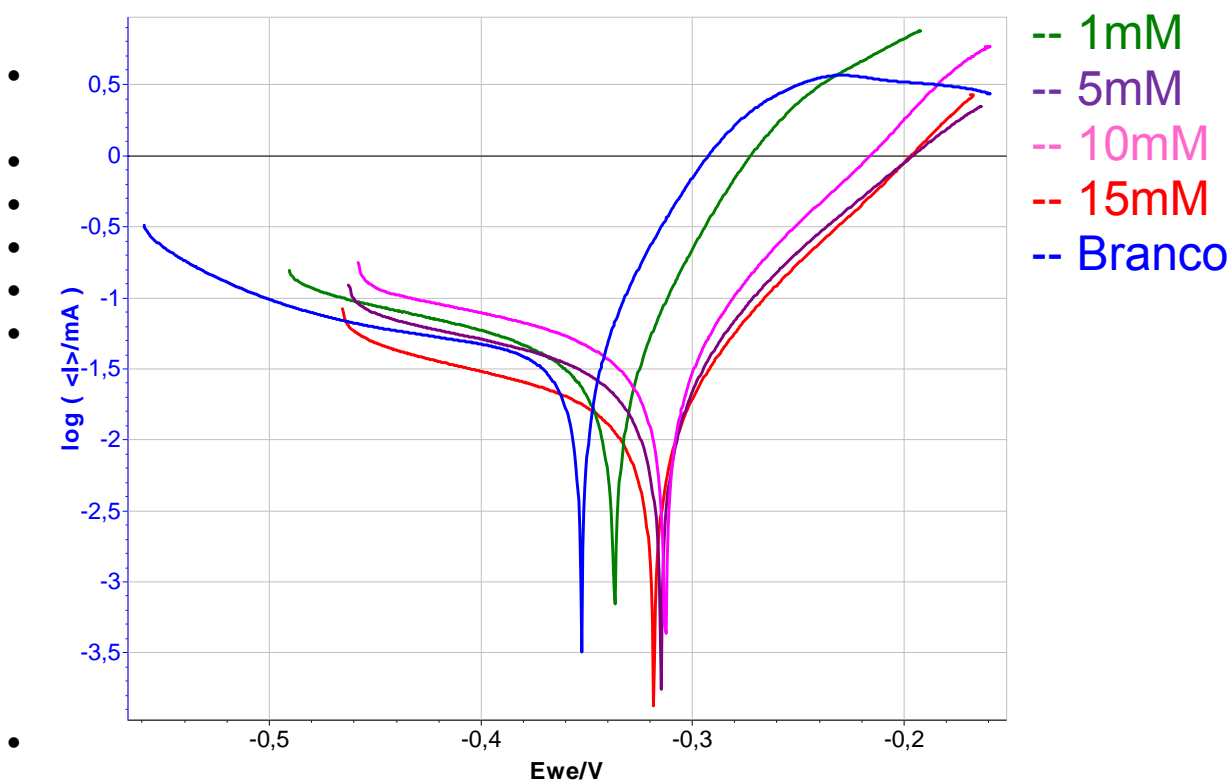


Figura 15 Efeito do CeNO_3 em deposições com ZnO depois de 2 segundos de deposição em HCl 1M.

- **Deposição com 5 segundos:**

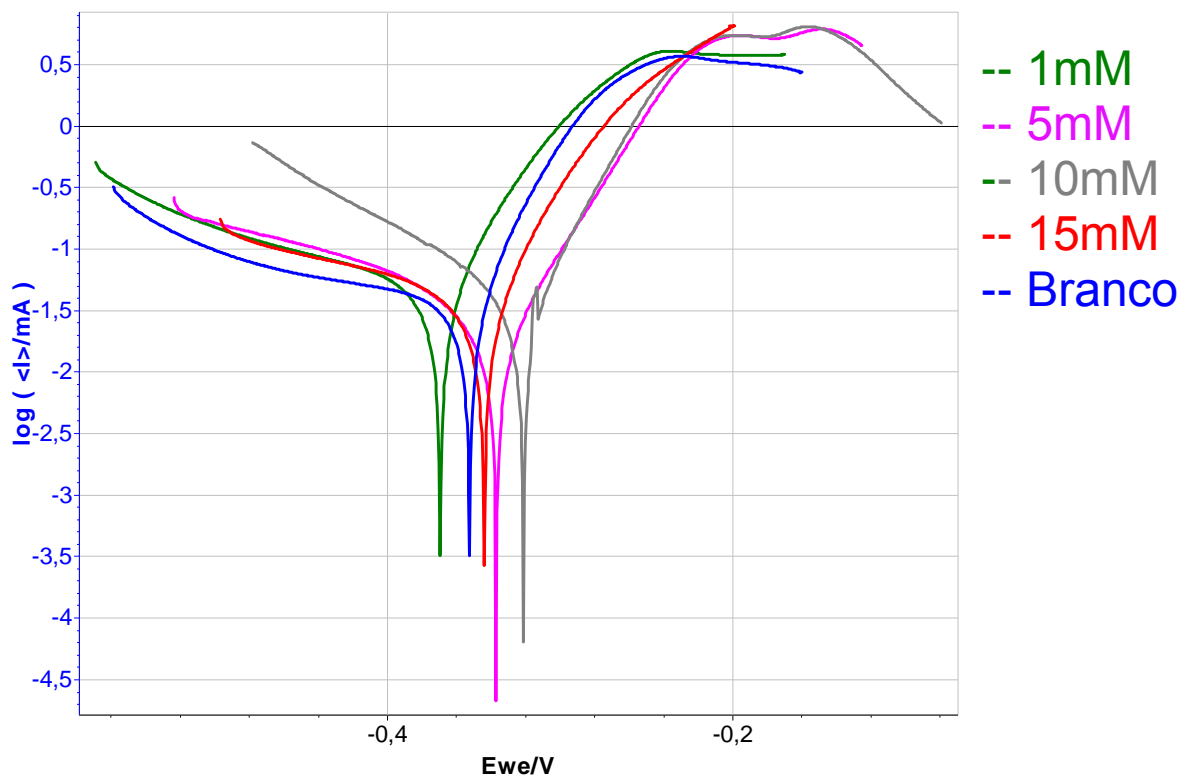


Figura 16 Efeito do CeNO₃ em deposições com ZnO depois de 5 segundos em HCl 1M.

5.2.2 Evolução da corrente durante a deposição

O perfil da curva do branco mostrada na figura 17 é a forma que indica a obtenção de nanopilares de ZnO, que resultam nos melhores resultados já descobertos em pesquisas anteriores e que são buscadas em todos os tipos e parâmetros de deposições. Este tipo de curva configura que ocorreu a formação dos nanopilares, garantindo após testes de envelhecimento e pull-off uma maior resistência corrosiva e mecânica. As outras curvas correspondem a diferentes quantidades de nitrato de cério, sendo fácil de ver que o comportamento das curvas não correspondem à forma ideal mencionada anteriormente e apresentam provavelmente diferente morfologia de ZnO na superfície. Ao aumentar a quantidade de inibidor a velocidade de reação e a quantidade de ZnO na superfície diminuem pois os potenciais mostrados são cada vez mais negativos e o perfil encontrado no branco que indica a presença de ZnO, desaparece.

- Deposição com 5 segundos:

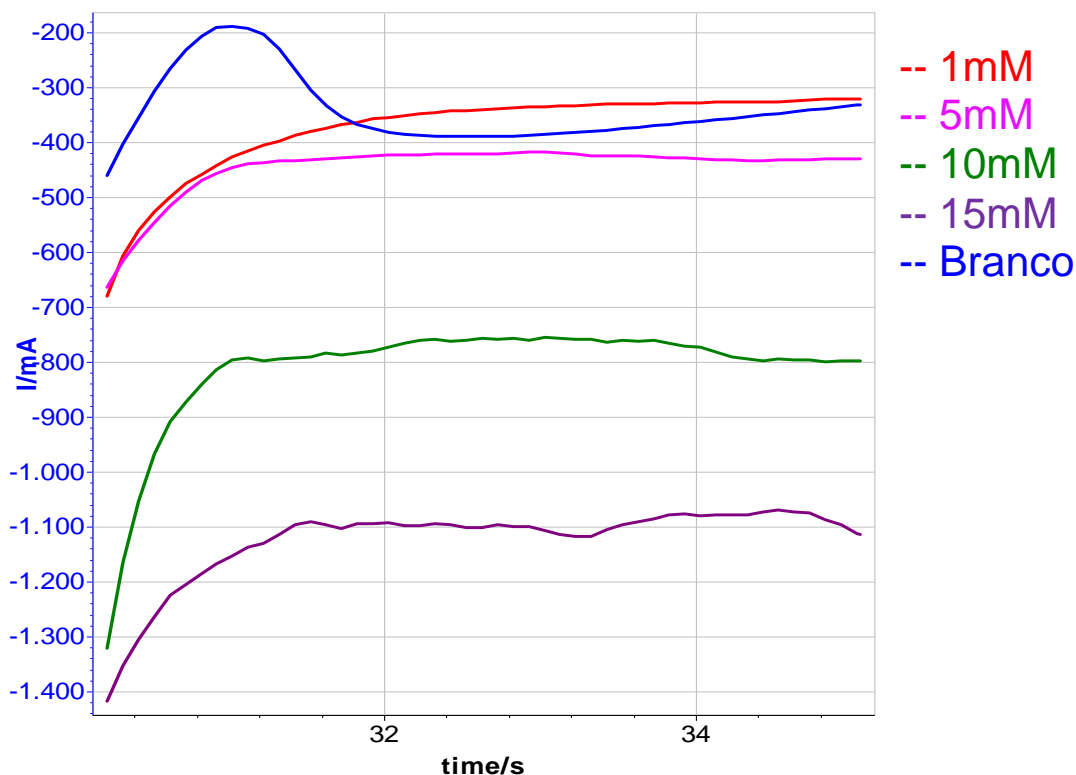
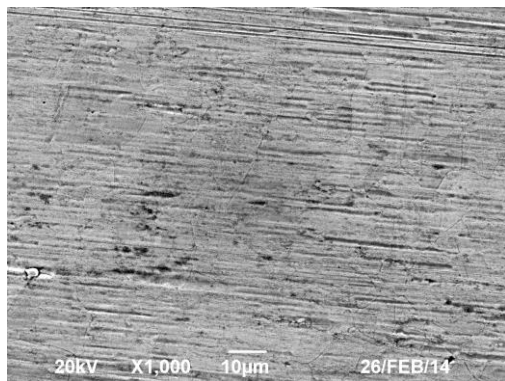


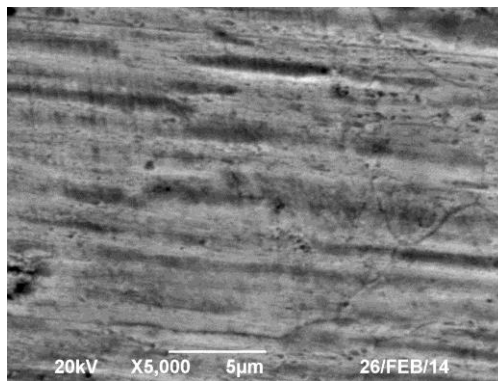
Figura 17 Efeito de diferentes concentrações de nitrato de cério na deposição de ZnO

5.2.3 MEV

As imagens obtidas e mostradas na figura 18, utilizando-se o MEV, mostraram que não existe formação de ZnO na superfície de aço inoxidável e mostrou o ataque de nitrato de cério à superfície depois de 2 e 5 segundos de deposição.



a)



b)

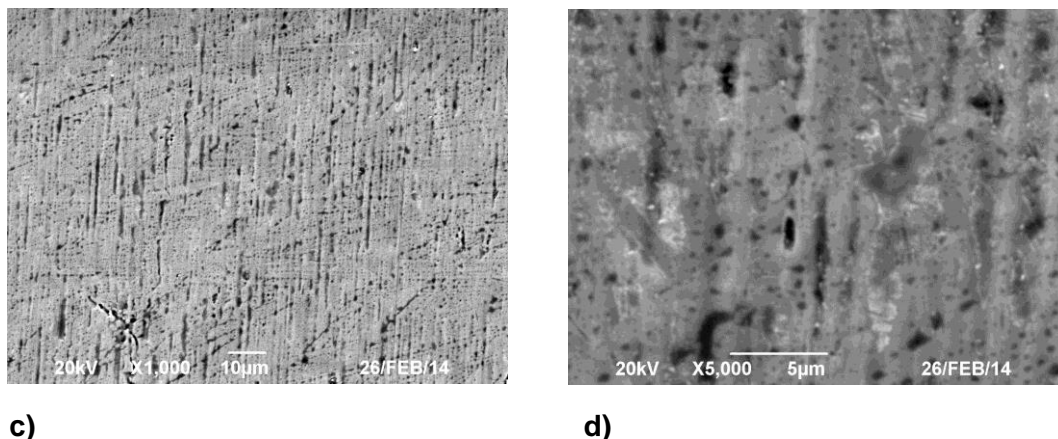


Figura 18 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO e nitrato de cério. a) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 1000X; b) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 5000X; c) 5 mM de CeNO_3 , 5s de deposição, 1000X; d) 5 mM de CeNO_3 , 2s de deposição, 5000X.

5.3 Benzotriazol

As concentrações escolhidas para analisar a benzotriazol em contato com o ZnO foram: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm e 50 ppm. Neste caso foi utilizado ambos os processos (1 e 2 STEPS), a fim de analisar em maiores detalhes o inibidor que apresentou os melhores comportamentos contra a corrosão.

▪ 1 STEP

5.3.1 FT-IR (1 e 2 STEPS)

A fim de provar a existência do inibidor na superfície do substrato lançou-se mão do equipamento de FT-IR. A ambas as figuras 19 e 20 mostram os diferentes gráficos de cada quantidade de benzotriazol com ZnO, o branco e o gráfico da benzotriazol pura com intuito de se encontrar os maiores picos resultantes da ação do inibidor e utilizá-los para comparação. O primeiro gráfico não demonstra a existência de inibidor na superfície, pois não evidencia nenhum pico de benzotriazol pura nos picos do substrato com ZnO mais o inibidor, entretanto no segundo, quando as amostras foram expostas em solução durante 8 horas, conseguimos encontrar a presença de picos de benzotriazol, em todos os gráficos, porque o mesmo pico que aparece no gráfico da benzotriazol entre 700-800 cm^{-1} (números de onda) aparecem em todas as quantidades de benzotriazol juntamente com ZnO, mas na amostra branco não. Esta evidência mostra que a presença deste inibidor na superfície é possível.

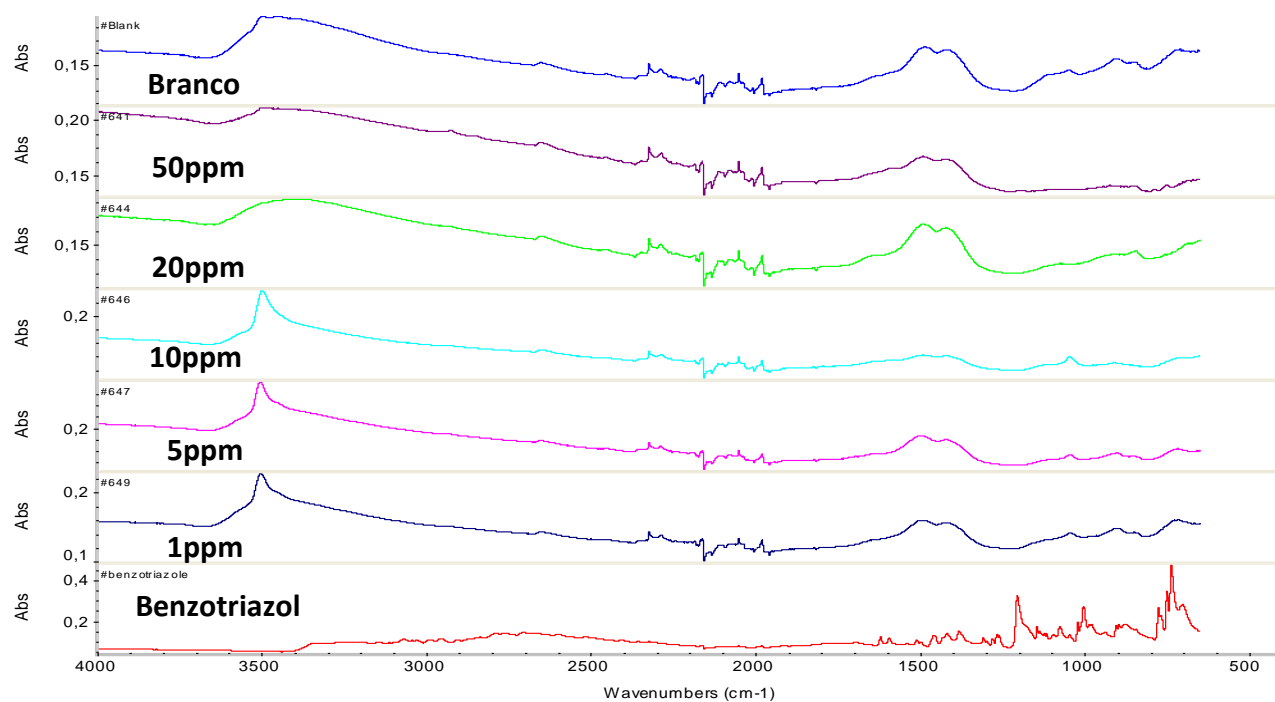


Figura 19 Comparação de cada quantidade de benzotriazola e do branco feita por FT-IR.

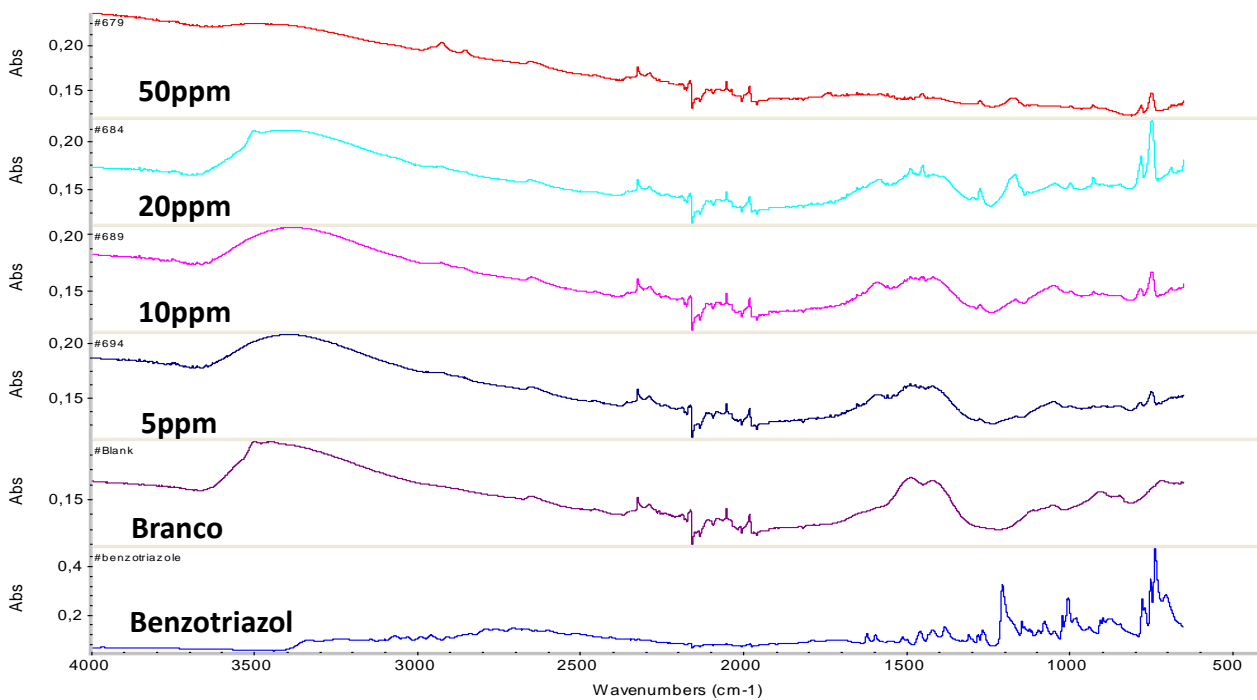


Figura 20 Comparação de amostras com benzotriazola e o branco feita por FT-IR após 8 horas de exposição.

5.3.2 Teste de Corrosão – Polarização Potenciostática

A figura 21 mostra o efeito da benzotriazol para todas as amostras com deposições de 5 segundos em Na_2SO_4 . Todas as curvas revelam que os potenciais são maiores e as correntes são mais baixas em comparação com os valores de branco e substrato. Estas observações prévias podem significar que o uso da Benzotriazol como um inibidor pode contribuir para melhorar o comportamento contra a corrosão. As soluções para o teste foram trocadas de HCl para Na_2SO_4 pois o ácido foi considerado muito forte para as deposições anteriores.

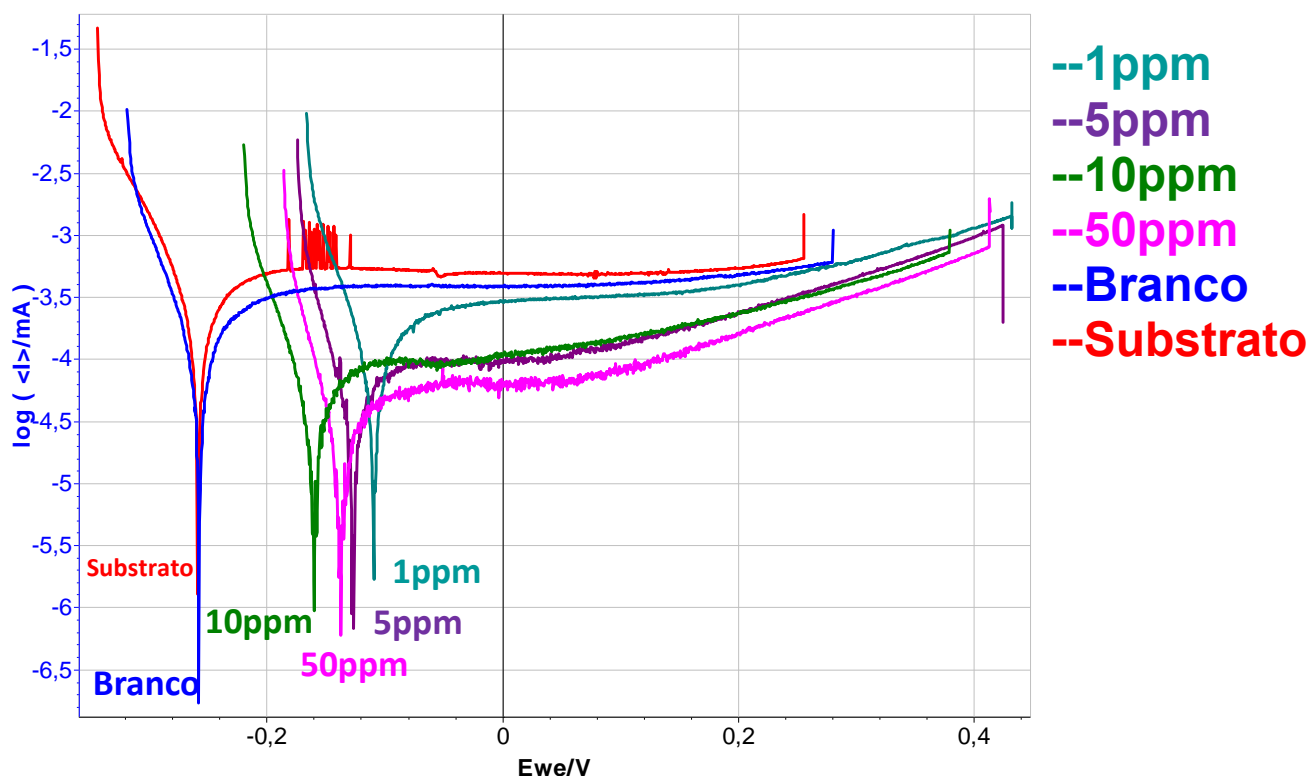


Figura 21 Efeito da Benzotriazola em deposições com ZnO depois de 5 segundos em Na_2SO_4 1M.

5.3.3 Evolução da corrente durante a deposição

A forma da curva de branco obtida depois de 5 segundos de deposição é reproduzida em quase todas as curvas que contêm quantidades de benzotriazol e ZnO, gerando o comportamento esperado. Isso significa que a possibilidade de formação de nanopilares de ZnO buscada em todas as deposições pode ser reproduzida, podendo

gerar melhores resultados contra a corrosão. A figura 22 mostra o comportamento das correntes elétricas.

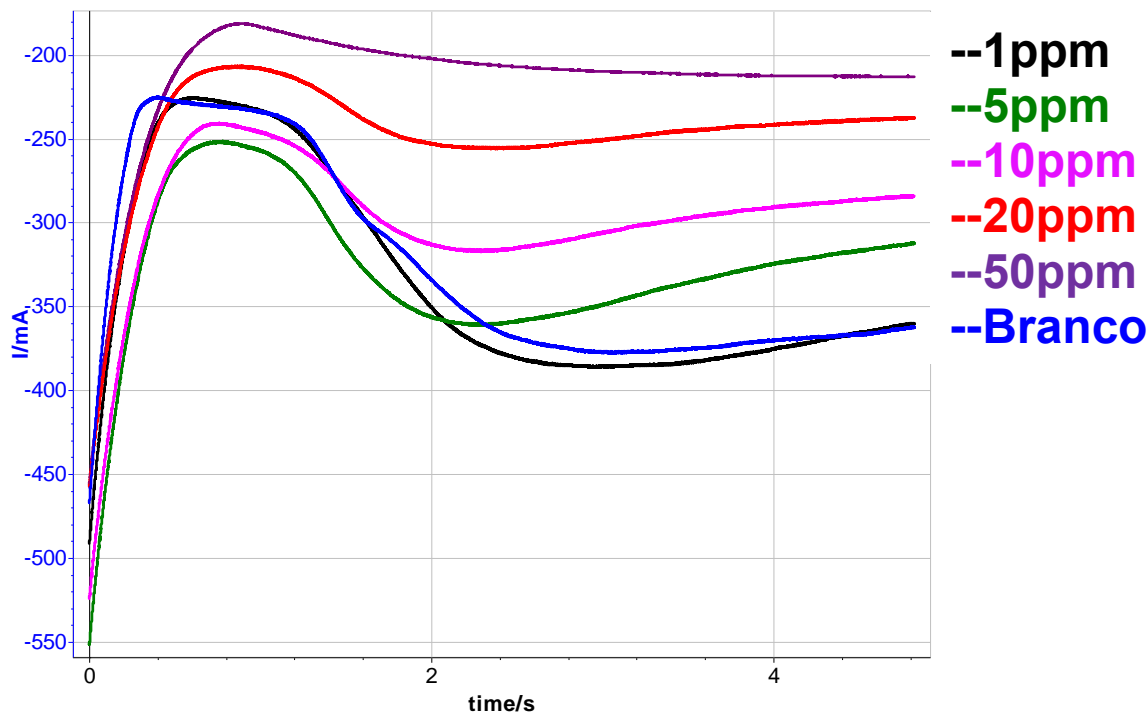


Figura 22 Efeito de diferentes concentrações de benzotriazol na deposição de ZnO.

5.3.4 I(%) Eficiência de Inibição

Para medir a eficiência de cada inibidor contra a corrosão, a I% é designada por uma equação,

$$I.E\% = \left[1 - \frac{W_1}{W_2} \right] \times 100$$

em que W1 e W2 indicam as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença de um inibidor, respectivamente.

Os maiores valores encontrados para a eficiência de inibição foram obtidos com 5 e 50 ppm, conforme indica a figura 23.

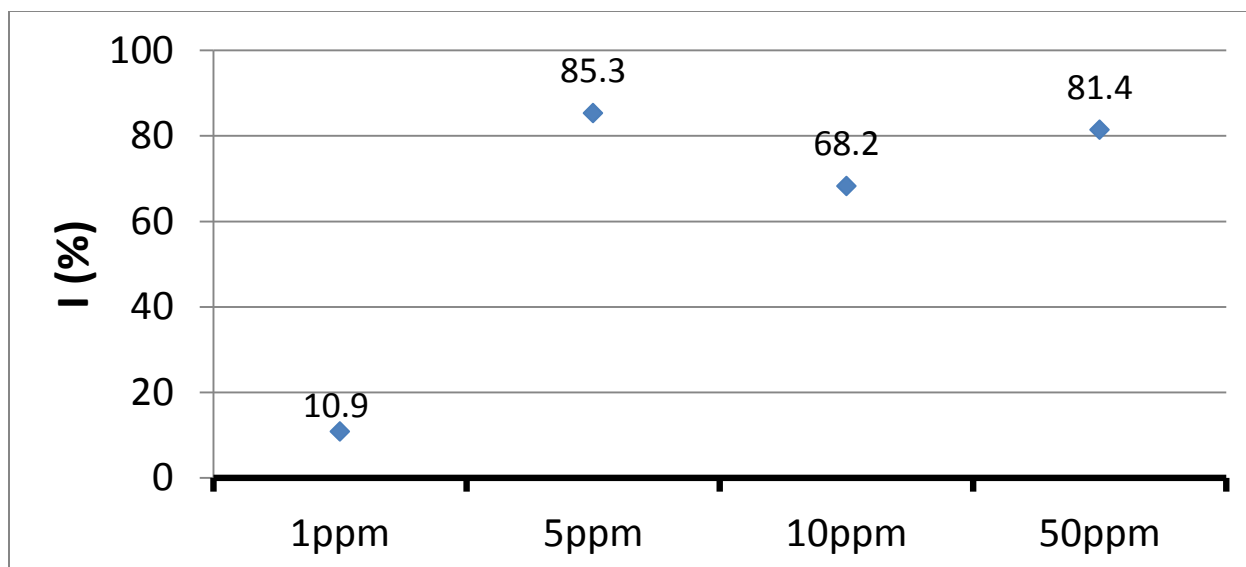


Figura 23 Eficiência de inibição para todas as quantidades de benzotriazol utilizadas.

5.3.5 MEV/EDS

Para benzotriazol foram feitas duas análises diferentes usando o MEV. A primeira, a figura 24, mostrando a superfície de aço inoxidável com 5 ppm de benzotriazol depois da deposição de 5 segundos com ZnO. A imagem d com 10000x de ampliação revela a estrutura e a morfologia da superfície esperada. A segunda, a figura 27, mostra a superfície de aço inoxidável com 50 ppm de benzotriazol depois da deposição de 5 segundos com ZnO. A imagem d, com 10000x de ampliação revela uma estrutura e morfologia completamente diferente do buscado. Para ambas as concentrações, foram realizadas EDS, figuras 25 e 28, mostrando perfeitamente a presença de Zn na superfície, com picos em torno 1keV na escala. Outro ponto importante que se deve ressaltar é que todas as imagens analisadas pelo equipamento de EDS utilizaram as mesmas condições que conferiam 1000x de ampliação e 10keV. A quantidade de 14,87% de zinco, foi obtida com 5 ppm de benzotriazol, porém somente 6,70%, foi obtida com 50 ppm, o que significa que grandes quantidades de inibidores diminuem a velocidade de reação e a quantidade de Zn na superfície, conforme pode ser visto nas figuras 26 e 29.

- **MEV 5ppm**

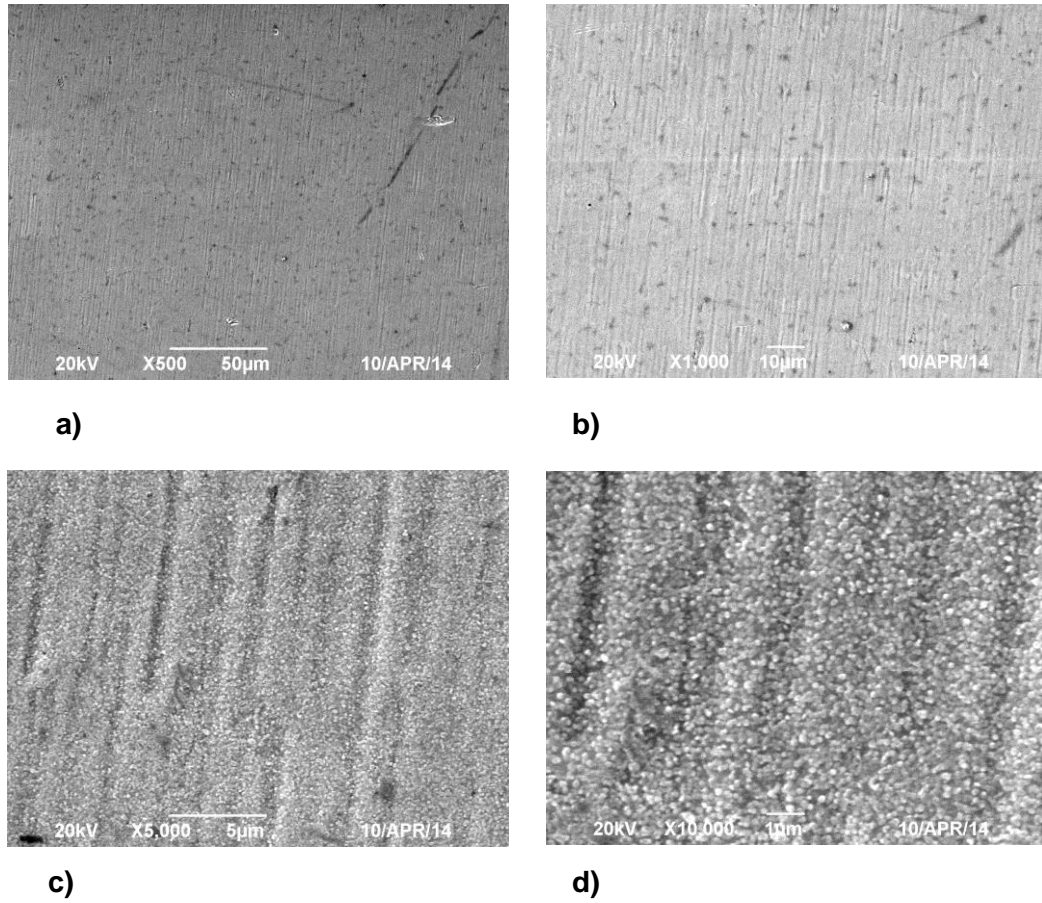


Figura 24 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO junto com 5ppm de Benzotriazol por 5 segundos. a) 500X; b) 1000x; c) 5000X; d) 10000x

- **EDS 5ppm**

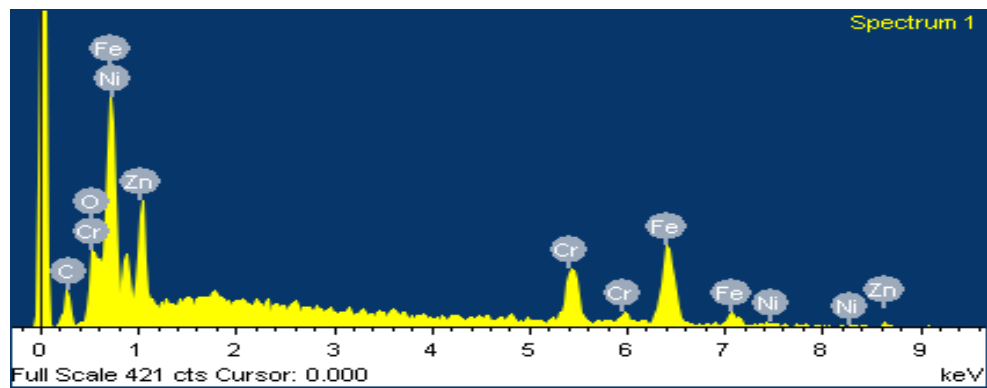
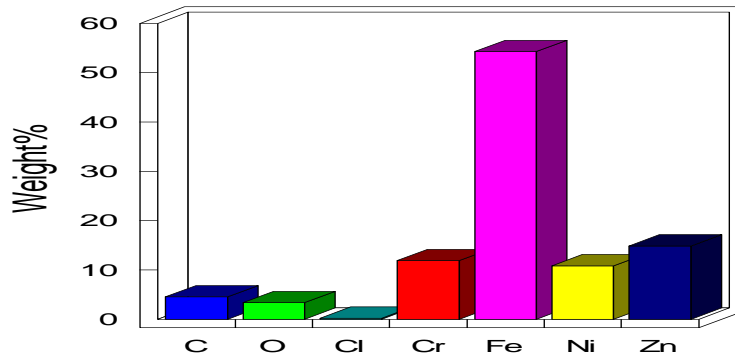


Figura 25 EDS de amostra com benzotriazol mostrando a presença de Zn.

Quantitative results



Spectrum	C	O	Cl	Cr	Fe	Ni	Zn	Total
Weight %	4	4	1	12	55	10	14	100.00

Figura 26 Comparação entre Zn e outros componentes de aço inoxidável na amostra com 5ppm de benzotriazol.

• MEV 50ppm

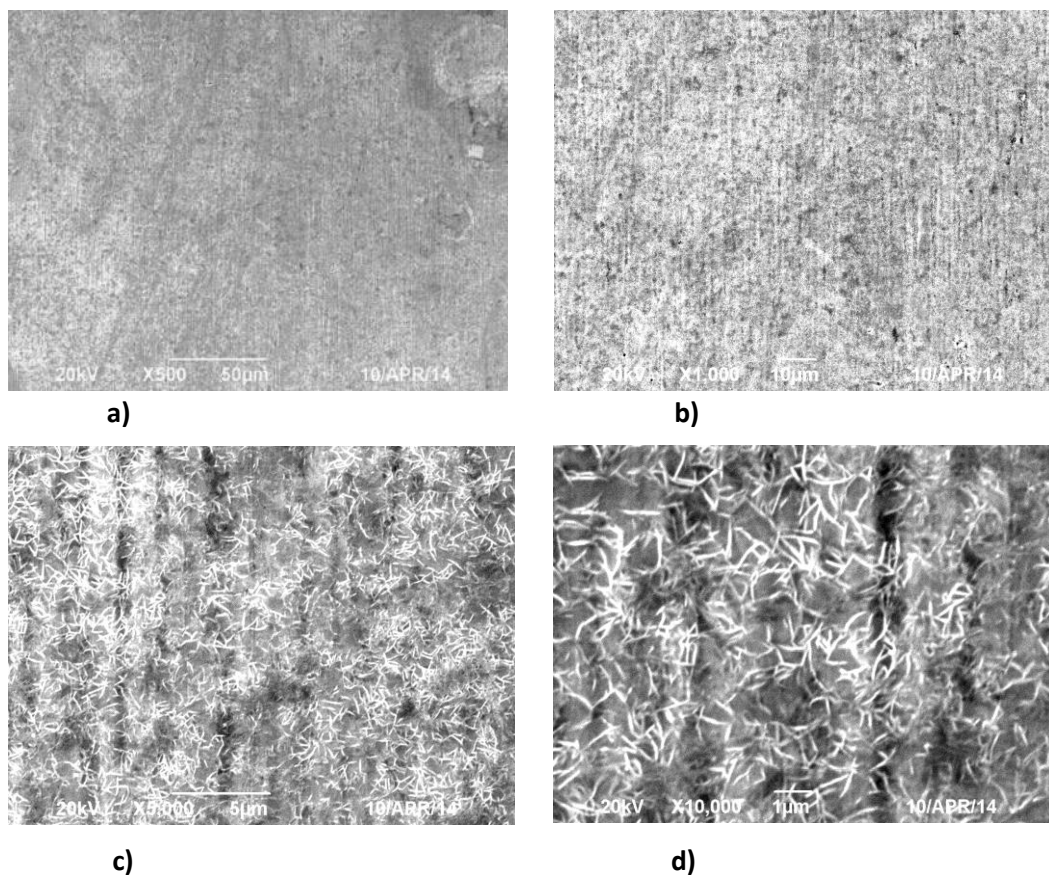


Figura 27 Imagens de MEV de aço inoxidável após receber o depósito de ZnO junto com 50ppm de benzotriazol por 5 segundos. a) 500X; b) 1000x; c) 5000X; d) 10000x

- EDS 50ppm

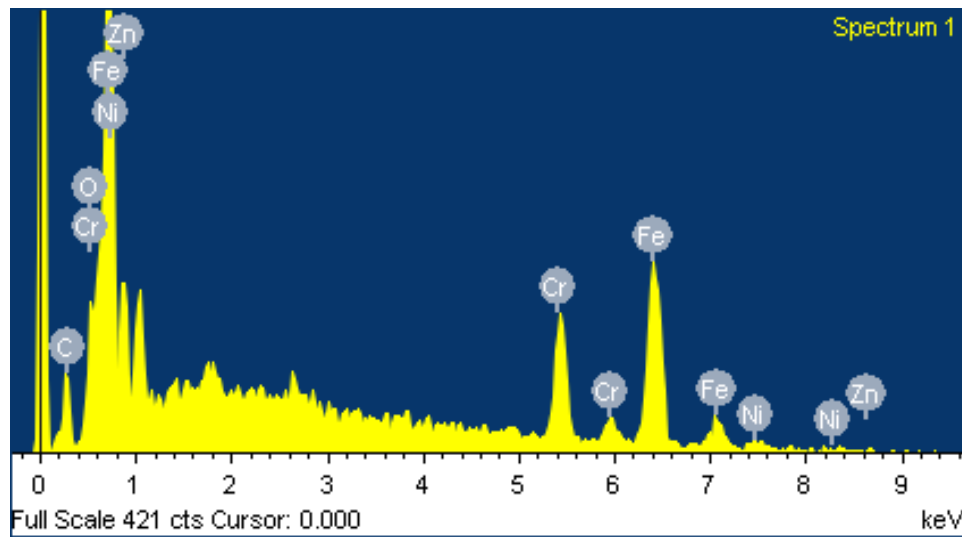
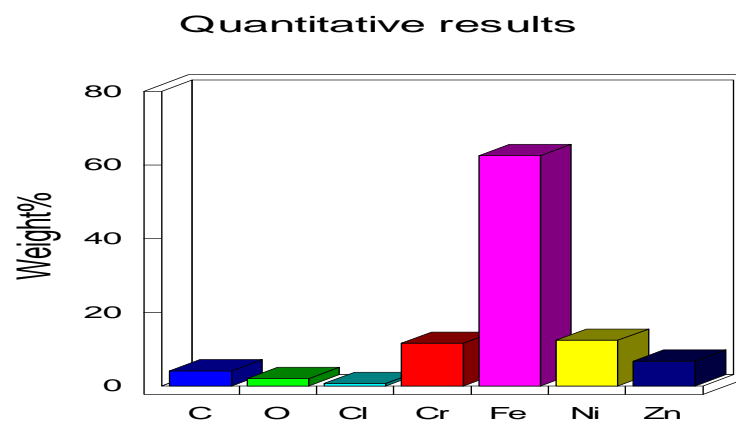


Figura 28 EDS de amostra com benzotriazol mostrando a presença de Zn.



Spectrum	C	O	Cl	Cr	Fe	Ni	Zn	Total
Spectrum 1	4	2	1	12	62	12	7	100.00

Figura 29 Comparação entre Zn e outros componentes de aço inoxidável.

- 2 STEPS

5.3.6 Teste de Corrosão – Polarização Potenciostática

A figura 30 mostra o efeito do benzotriazol para todas as amostras com deposições de 5 segundos em Na_2SO_4 sob o efeito do processo 2 STEPS. As diferentes curvas revelam que variando o tempo de imersão com a concentração dos inibidores, os potenciais e os valores de corrente podem ser melhores ou piores comparados com os valores de branco e substrato. Estas observações, utilizando o processo de 2 STEPS, servem para que possamos saber qual é o limite de absorção da superfície pelo ZnO e por cada inibidor. Assim, podemos analisar posteriormente se a quantidade absorvida pelo processo de 1 STEP pode ser aumentada ou não, tendo em questão o tempo industrial que é pequeno.

- 50ppm

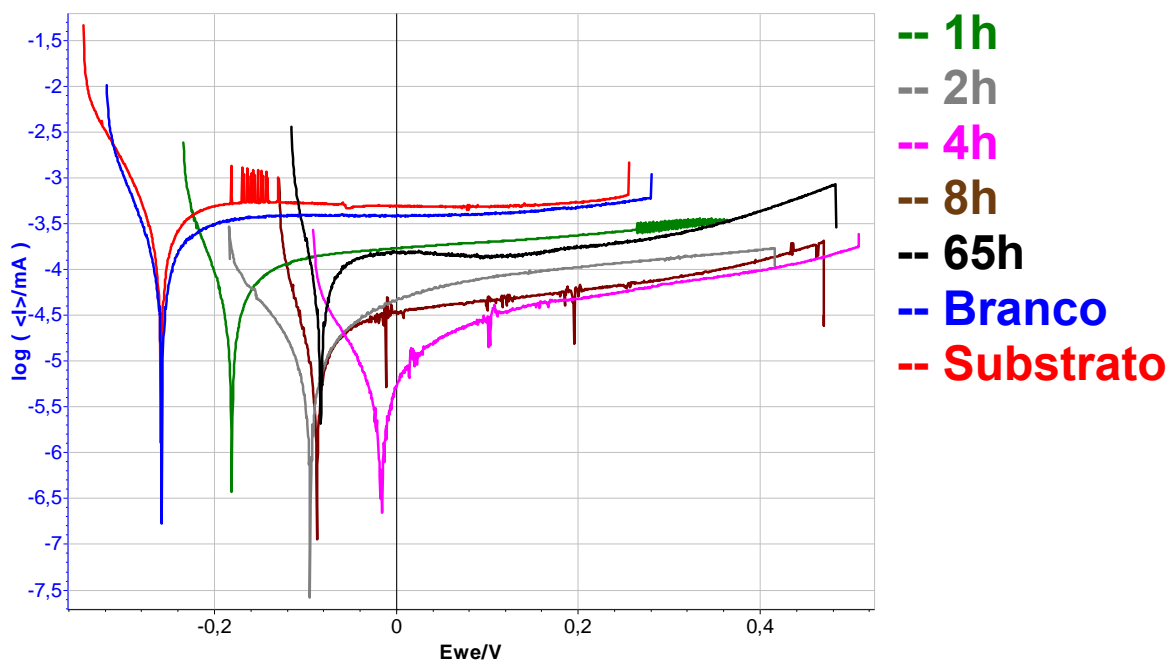


Figura 30 Efeito do benzotriazol com 50ppm pelo processo de 2 Steps com diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 .

- 20ppm

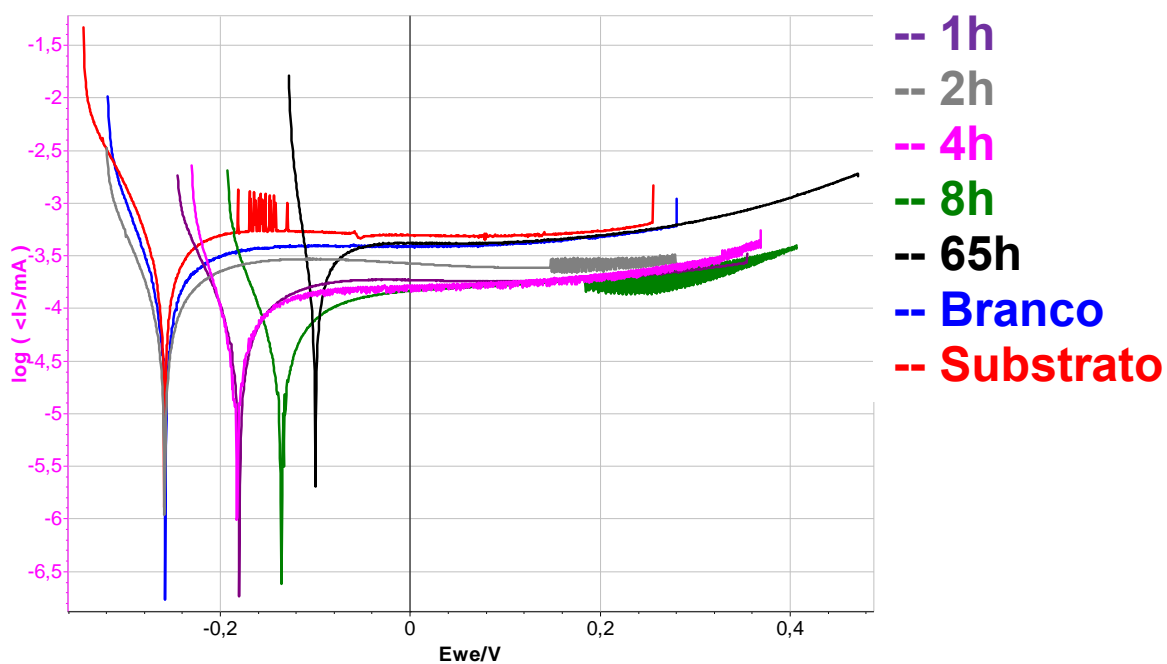


Figura 31 Efeito do benzotriazol com 20ppm pelo processo de 2 Steps com diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 .

- 10ppm

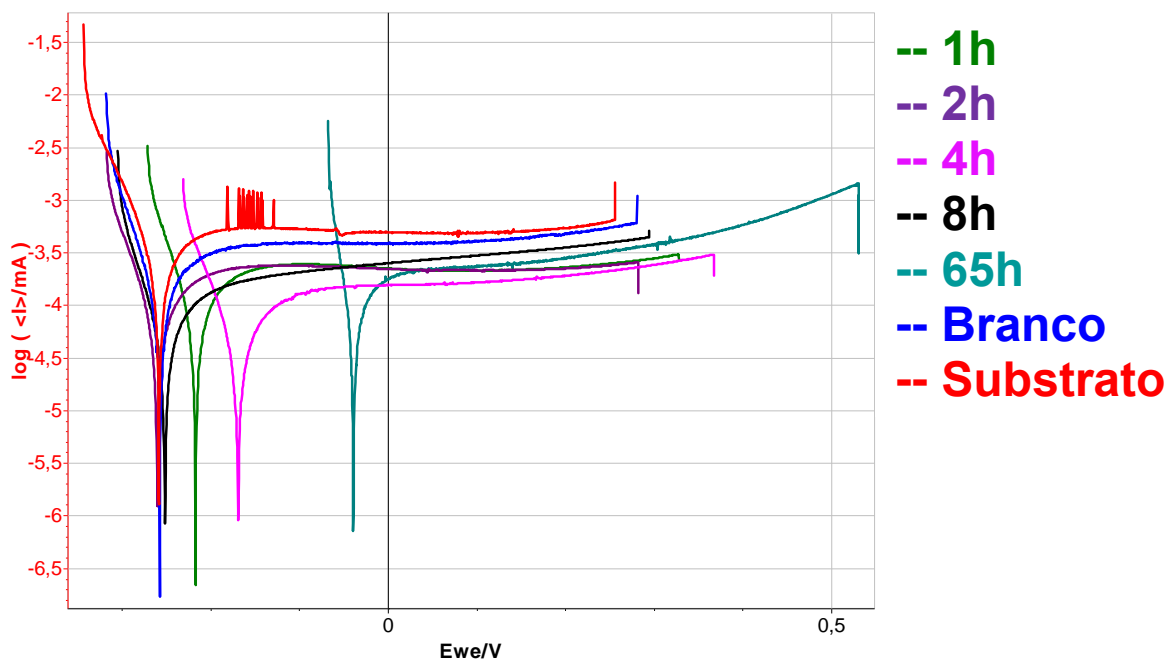


Figura 32 Efeito do benzotriazol com 10ppm pelo processo de 2 Steps com diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 .

- 5ppm

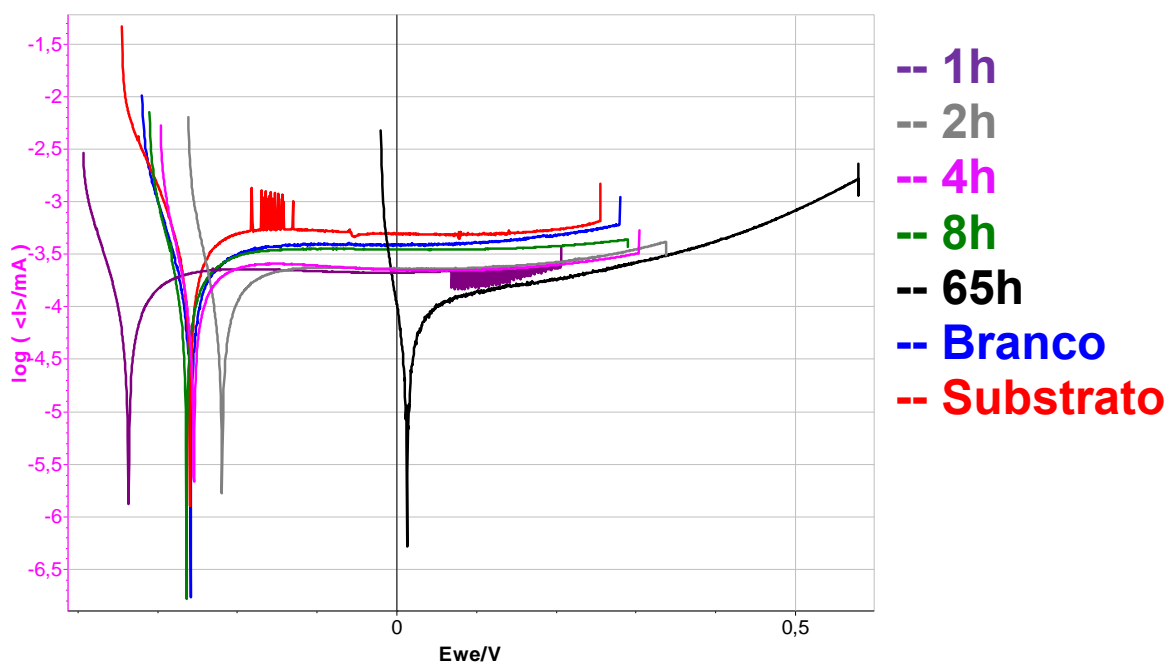


Figura 33 Efeito do benzotriazol com 5ppm pelo processo de 2 Steps com diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 .

- 1ppm

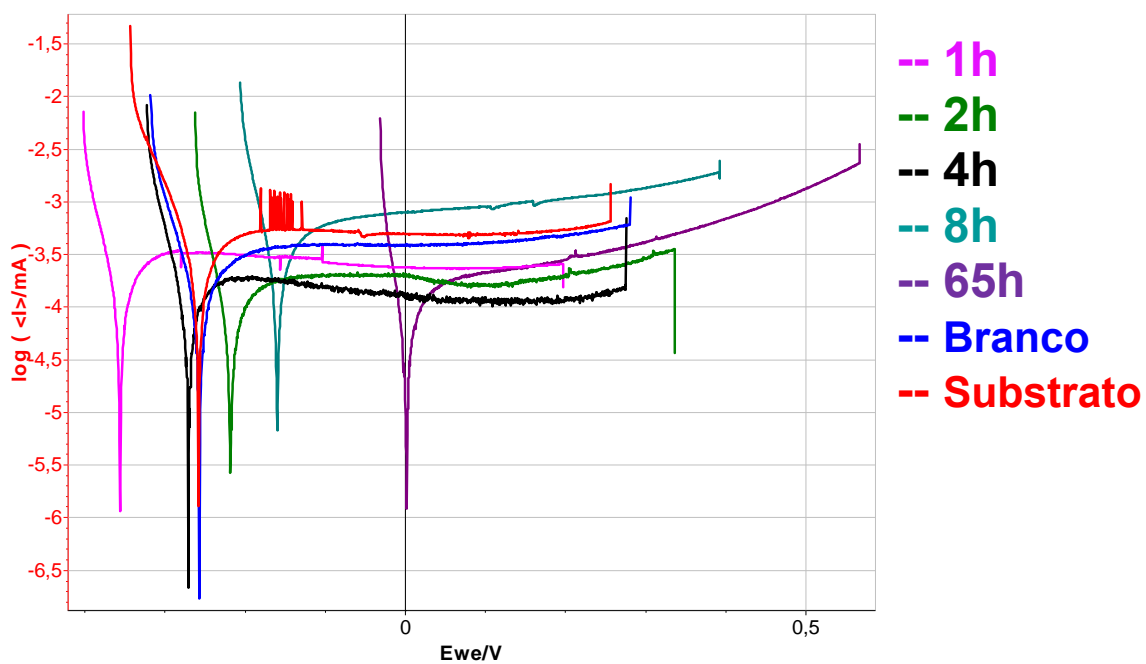


Figura 34 Efeito do benzotriazol com 1ppm pelo processo de 2 Steps com diferentes tempos de imersão em Na_2SO_4 .

5.3.7 I(%)Eficiência de Inibição

Os valores mais elevados, encontrados pelo processo de 2 STEPS relacionados com a eficiência de inibição, foram obtidos com 50 ppm após 4 e 8 horas conforme a figura 31.

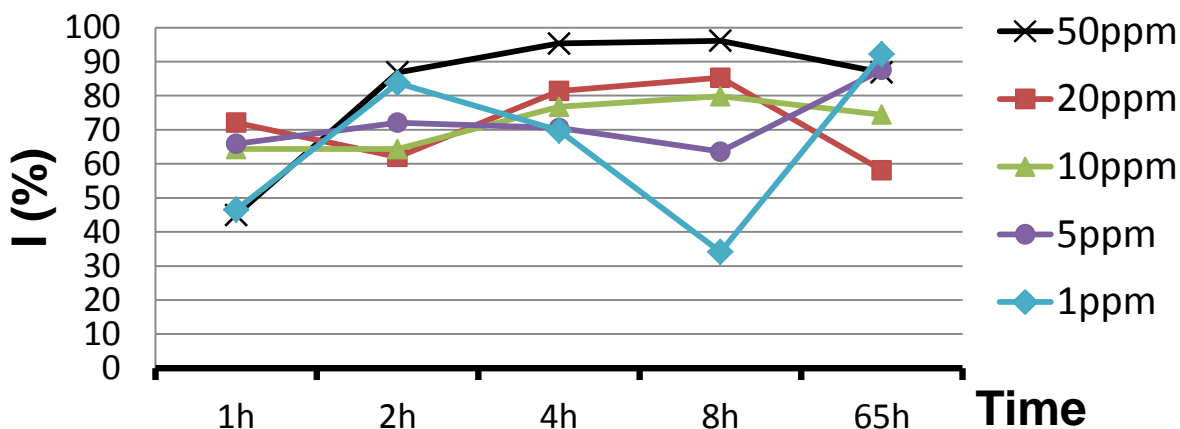


Figura 35 Corrente de corrosão das amostras com diferentes concentrações de inibidor em função do tempo de imersão na solução com inibidor.

5.4 Mercaptobenzoimidazola

As concentrações escolhidas para analisar a Mercaptobenzoimidazola em contato com ZnO foram: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm.

5.4.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática

A figura 32 mostra o efeito da Mercaptobenzoimidazola para todas as concentrações em deposições com 5 segundos em Na_2SO_4 . As curvas mostram que os valores das correntes são praticamente iguais em comparação com as curvas de branco e substrato. No entanto, para os valores de potencial, duas curvas, de 1 e 10 ppm, possuem valores mais baixos e as outras que se referem a 5 e 20ppm se assemelham muito à amostra do branco. Estas observações previamente podem significar que o uso da Mercaptobenzoimidazola como um inibidor não contribui para melhorar o comportamento contra a corrosão.

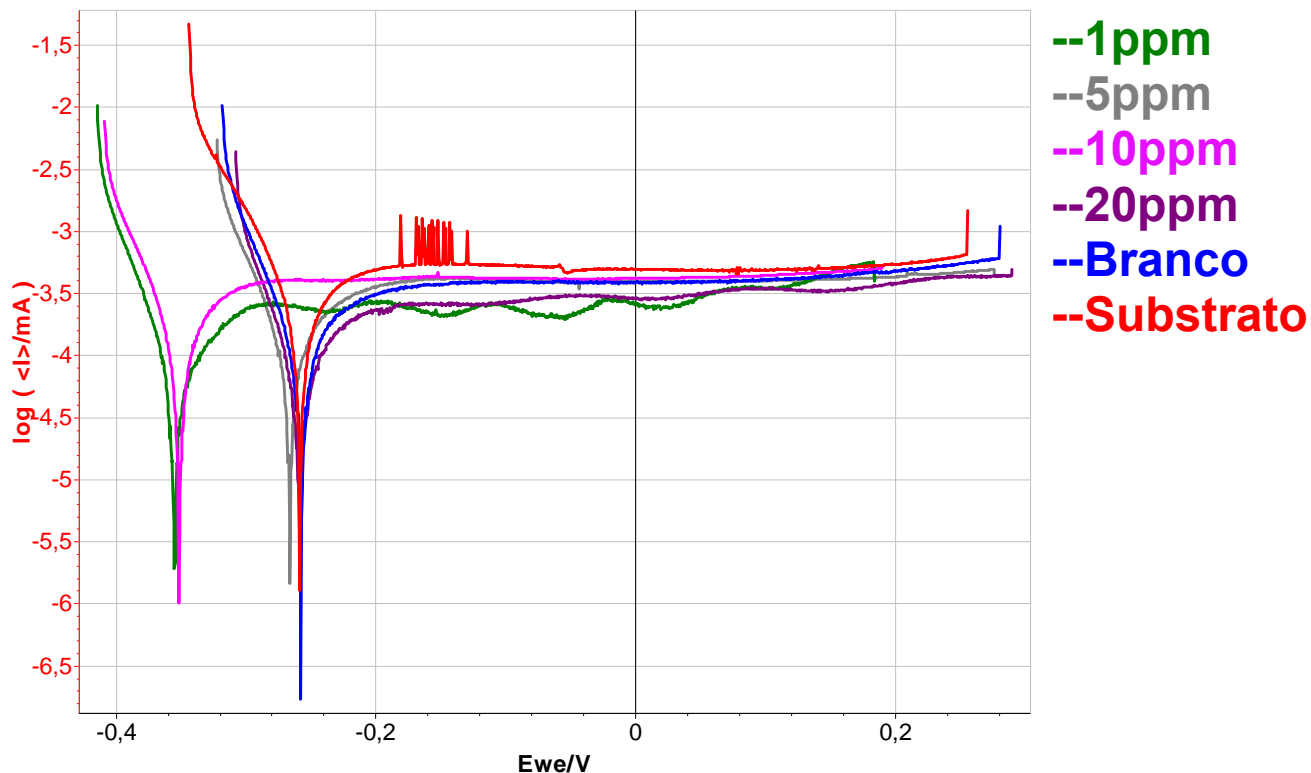


Figura 36 Efeito da Mercaptobenzimidazola em deposições com ZnO após 5 segundos em Na₂SO₄.

5.4.2 I(%) Eficiência de Inibição

A figura 33, mostra que os maiores valores encontrados para a eficiência de inibição foram obtidos com 1 ppm e 20 ppm. Algumas concentrações agiram de maneira oposta não contribuindo, mas diminuindo a eficiência de inibição comparando com o branco.

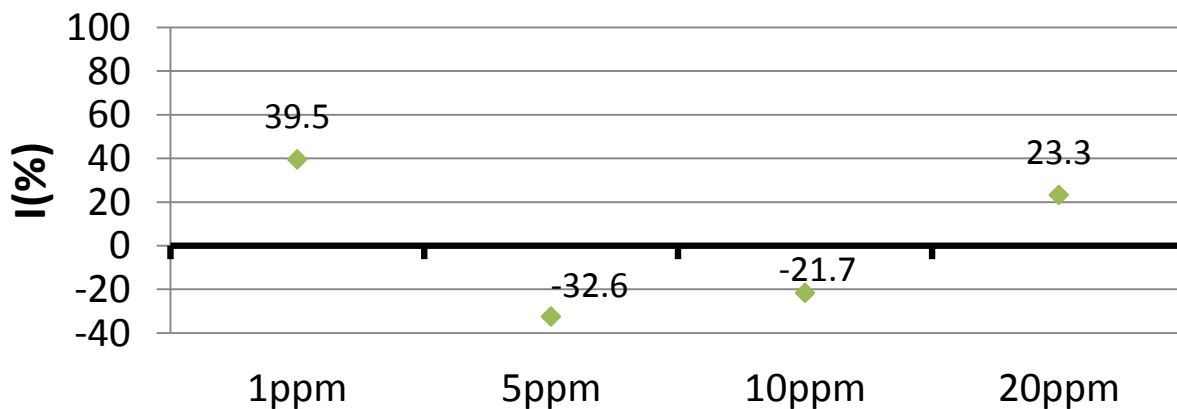


Figura 37 Eficiência de cada concentração de Mercaptobenzimidazola após 5 segundos de deposição.

5.5 Dodecilbenzenosulfonato de sódio (SDBS)

As concentrações escolhidas para analisar o Dodecilbenzenosulfonato de sódio em contato com ZnO foram: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm.

5.5.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática

A figura 34 mostra o efeito do dodecilbenzenosulfonato de sódio para todas as concentrações em deposições com 5 segundos em Na_2SO_4 . O perfil das curvas mostram que os valores de corrente são aproximadamente iguais em comparação com os valores de branco e substrato e os potenciais possuem valores mais negativos. Estas observações prévias retiradas do gráfico podem significar que o uso de dodecilbenzenossulfonato de sódio como um inibidor não contribui de forma efetiva para a melhoria do comportamento contra a corrosão.

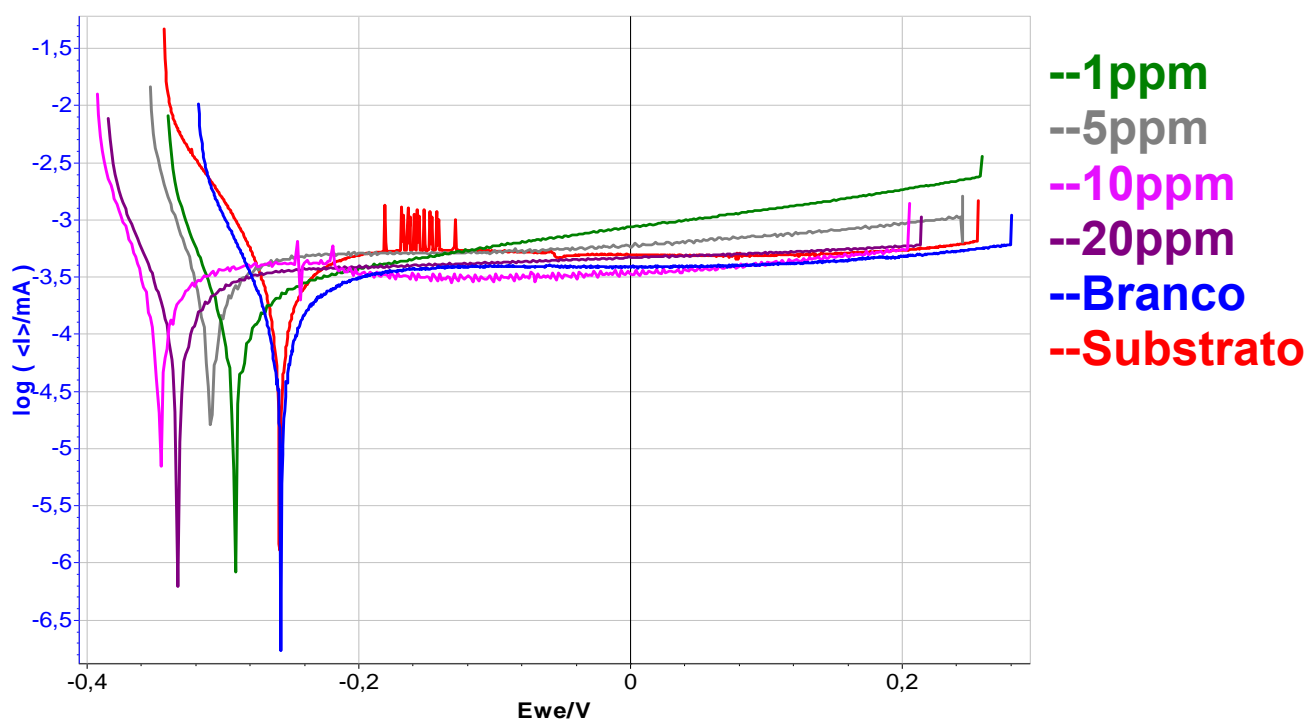


Figura 38 Efeito do dodecilbenzenosulfonato de sódio em deposições com ZnO após 5 segundos em Na_2SO_4 .

5.5.2 I(%) Eficiência de Inibição

O maior valor de eficiência de inibição contra a corrosão encontrado para dodecilbenzenosulfonato de sódio foi obtido com 20 ppm. Algumas concentrações agiram de maneira oposta não contribuindo, mas diminuindo a eficiência de inibição comparando com o blank, conforme apontado na figura 35.

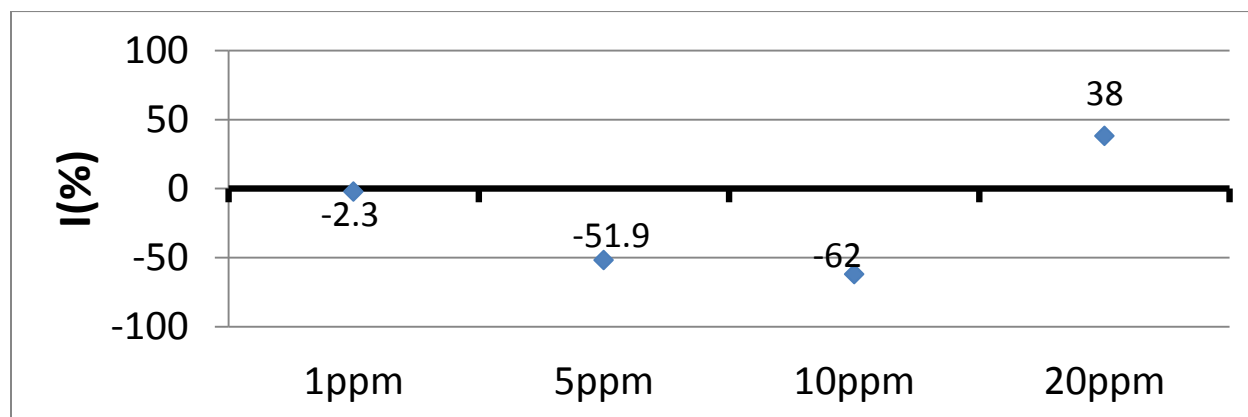


Figura 39 Eficiência de cada concentração de dodecilbenzenosulfonato de sódio depois de 5 segundos de deposição.

5.6 Metassilicato de Sódio (Metassilicato)

As concentrações escolhidas para analisar o Metassilicato de sódio em contato com ZnO foram: 1 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm.

5.6.1 Teste de corrosão – Polarização Potenciostática

A figura 36 mostra o efeito do Metassilicato de sódio para todos os valores de deposições com 5 segundos em Na_2SO_4 . As curvas mostram que os valores das correntes são aproximadamente iguais em comparação com os valores de branco e substrato. Ainda, para os valores de potencial, todos os perfis possuem valores mais negativos. Estas observações anteriores podem significar que o uso do metassilicato de sódio como um inibidor não contribui para melhoria do comportamento contra a corrosão.

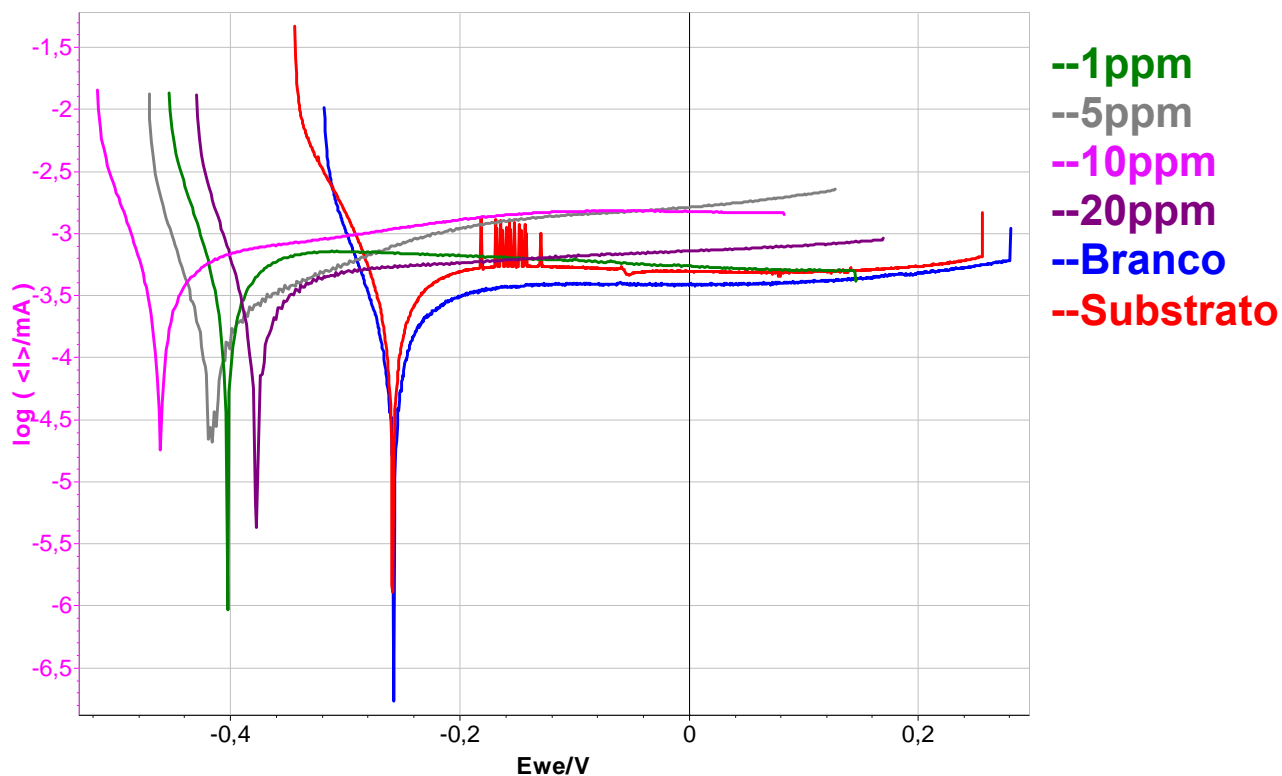


Figura 40 Efeito de Metassilicato de sódio em deposições com ZnO após 5 segundos em Na_2SO_4 1M.

5.6.2 I(%) Eficiência de Inibição

O maior valor encontrado para a eficiência de inibição foi obtida com 5ppm. Algumas concentrações agiram de maneira oposta, eles não melhoram, mas diminuíram a eficiência de inibição comparando com branco, conforme a figura 37 abaixo.

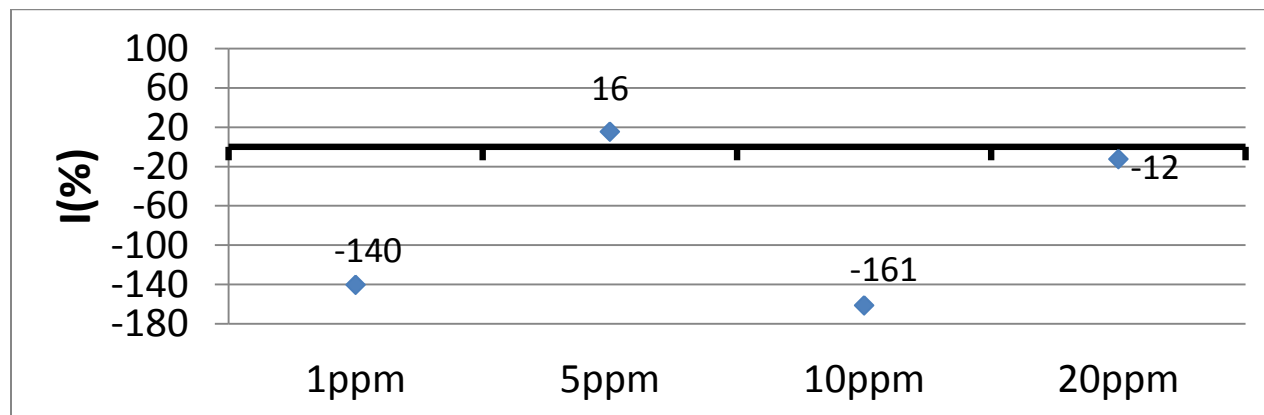


Figura 41 Efeito de cada concentração de metassilicato de sódio depois de 5 segundos de deposição.

6 Força de adesão

Para avaliar a força e o desempenho adesivo dos depósitos de ZnO em aço inoxidável, testes de pull-off foram realizados em aço inoxidável após as deposições com todos os inibidores. A primeira cola testada foi a DP810, uma cola acrílica, fornecida pela 3M que adere com rapidez à maior parte dos metais, materiais cerâmicos, borrachas, plásticos e madeira, com poucos requisitos de preparação da superfície de aplicação.

6.1 Cola DP810

A Figura 38 apresenta os resultados para todos os inibidores utilizando e três amostras para cada inibidor foram usadas para a efetuação do cálculo médio da força adesiva.

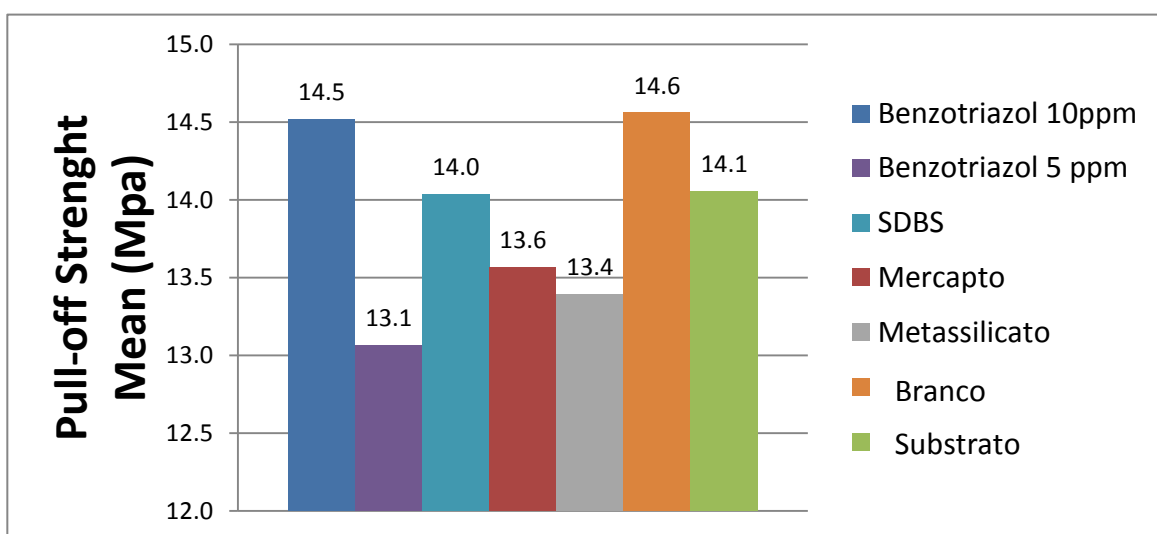


Figura 42 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810.

As forças resultantes dos ensaios de pull off da Benzotriazol 10ppm e o branco foram maiores em comparação com as forças dos outros inibidores, mas em pequenas proporções. Logo em seguida, como valor médio aparece o valor do substrato, mostrando que alguns inibidores diminuem a adesão do substrato em comparação com um aço inoxidável que não têm qualquer camada de inibidor e uma boa compatibilidade química com este tipo de cola (DP810). A falha resultante obtida através do teste de pull off acontece na cola e não na interface entre a cola e o substrato, significando que a força da cola foi insuficiente para que pudéssemos medir a força máxima de cada inibidor (ver figura 39).

	Falha	Figura Principal
Benzotriazole 10 ppm	Coesiva	 849
Benzotriazole 5 ppm	Coesiva	 865
SDBS	Coesiva	 900
Mercapto	Coesiva	 883
Metasilicate	Coesiva	 937
Branco	Coesiva	 949
Substrato	Coesiva	 975

Figura 43 Fotos de falha das amostras de pull-off (Glue DP810). 100% de falha coesiva para todas as amostras.

6.1.1 Testes de envelhecimento

3 Dias

A Figura 40 expõe os resultados de todos os inibidores utilizando para isso três amostras por cada inibidor e a força adesiva é calculada como a média das medições.

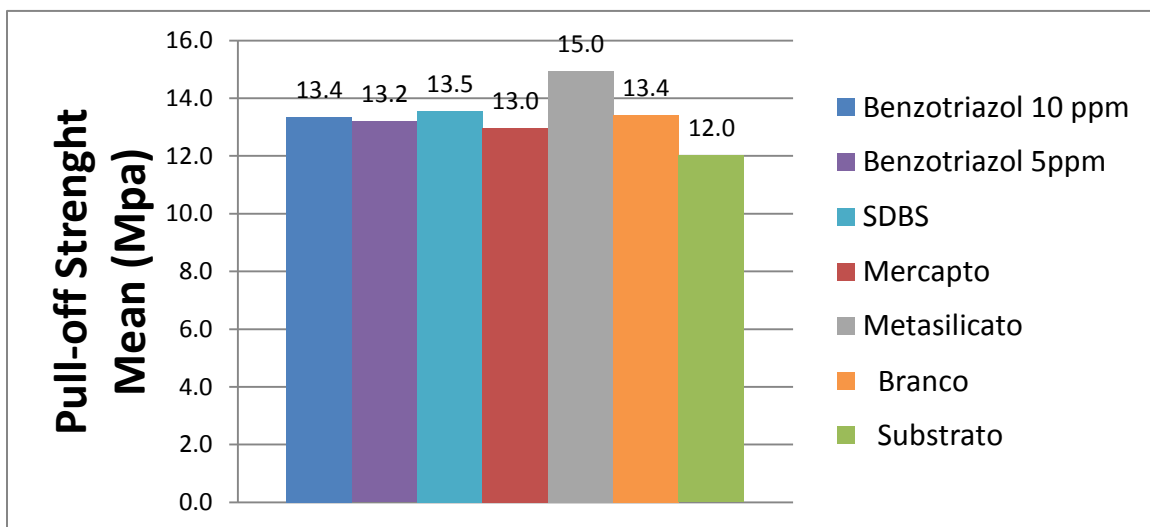



Figura 44 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após 3 dias em câmara úmida.

A força adesiva média do Metassilicato foi maior do que a dos outros inibidores e o branco, mas em pequenas proporções. A principal falha está na cola e não na interface entre a cola e o substrato, o que explicita uma boa ancoragem que todos os inibidores junto com o ZnO tiveram com a superfície do substrato e que a força da cola foi insuficiente para que pudéssemos medir a força máxima de cada inibidor. Entretanto em algumas imagens é mostrado o início da falha adesiva nas bordas (ver figura 41).

	Falha	Figura Principal
Benzotriazol 10 ppm	Coesiva	







Benzotriazol 5 ppm	Coesiva /Adesiva na extremidade	 868
SDBS	Coesiva /Adesiva na extremidade	 902
Mercapto	Coesiva /Adesiva na extremidade	 887
Metassilicato	Coesiva	 921
Branco	Coesiva /Adesiva na extremidade	 951
Substrato	Coesiva /Adesiva na extremidade	 980

Figura 45 Fotos de falha das amostras de pull-off (Glue DP810). A falha coesiva aparece em todas as amostras, mas a falha adesiva aparece na maioria dos casos.

1 Semana

A Figura 42 apresenta os resultados de todos os inibidores utilizando para isso três amostras por cada inibidor e a força adesiva é calculada como a média das medições.

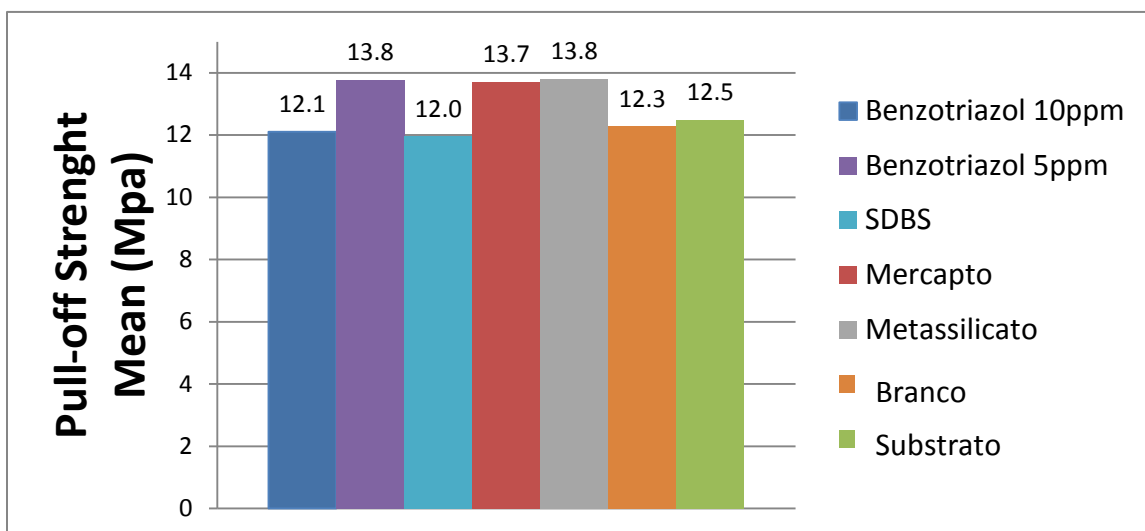



Figura 46 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após uma semana em câmara úmida.

A força de adesão após 1 semana resulta em valores de força quase iguais para todos os inibidores e o branco. A principal falha está na cola e não na interface entre a cola e o substrato, o que explicita uma boa ancoragem que todos os inibidores junto com o ZnO tiveram com a superfície do substrato e que a força da cola foi insuficiente para que pudéssemos medir a força máxima de cada inibidor. Entretanto em algumas imagens aparecem falhas de adesão nas bordas, maiores do que no caso de testes em que envolveram 3 dias de envelhecimento (ver figura 43).

	Falha	Figura Principal
Benzotriazole 10 ppm	Coesiva /Adesiva na extremidade	

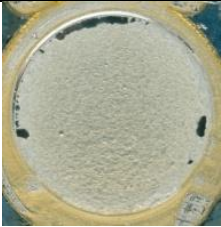

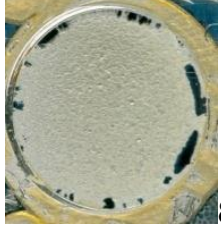



Benzotriazole 5 ppm	Coesiva /Adesiva na extremidade	 871
SDBS	Coesiva /Adesiva na extremidade	 905
Mercapto	Coesiva /Adesiva na extremidade.	 890
Metasilicate	Coesiva /Adesiva na extremidade	 923
Branco	Coesiva /Adesiva na extremidade	 954
Substrato	Coesiva /Adesiva na extremidade	 981

Figura 47 Fotos de falha das amostras de pull-off (Cola DP810). As falhas coesivas aparecem em todas as amostras, mas falhas adesivas nas bordas aparecem em todos os casos.

2 Semanas

A Figura 44 apresenta os resultados de todos os inibidores utilizando para isso três amostras por cada inibidor e a força adesiva é calculada como a média das medições.

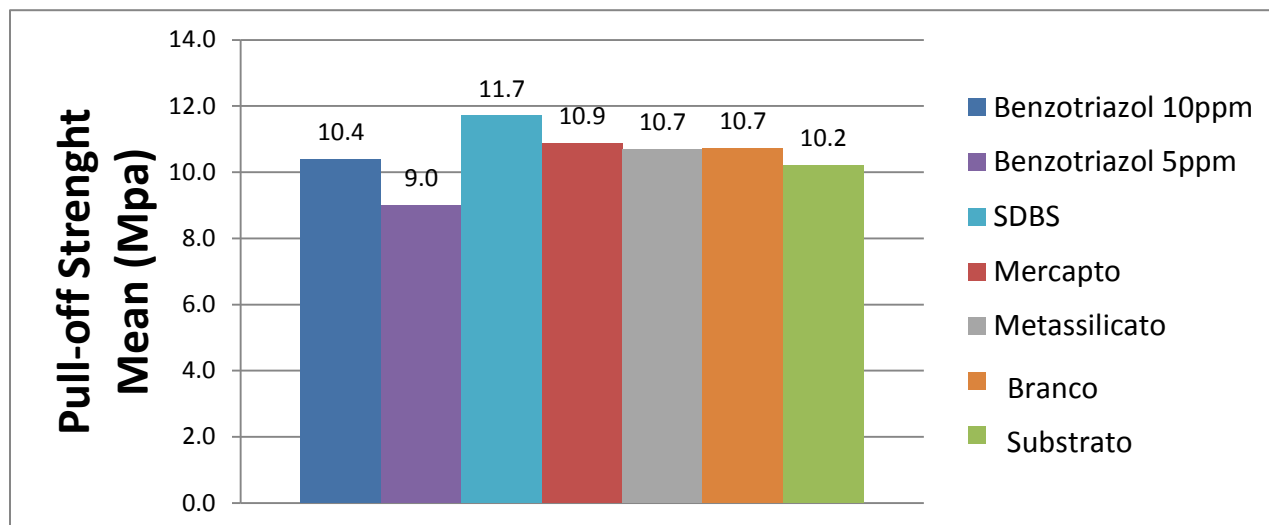


Figura 48 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP810 após duas semanas em câmara úmida.

A força adesiva apresentada pelo SDBS foi a maior que todos inibidores e o branco mas de forma sutil. A principal falha ocorrida, apresentada pelos testes de pull-off, estão na cola e não na interface entre a cola e o substrato e a força da cola foi insuficiente para que pudéssemos medir a força máxima de cada inibidor, mas neste caso de 2 semanas, a falha adesiva é muito maior do que nos outros tempos de exposição e mostra a ação do envelhecimento nas amostras (ver figura 45).

Benzotriazol 10 ppm	Coesiva/Adesiva	 857
Benzotriazol 5 ppm	Coesiva/Adesiva	 875






SDBS	Coesiva/Adesiva	 910
Mercapto	Coesiva/Adesiva	 893
Metassilicato	Coesiva/Adesiva	 927
Branco	Coesiva/Adesiva	 958
Substrato	Coesiva/Adesiva	 985

Figura 49 Fotos de falha das amostras de pull-off (Cola DP810). As falhas coesivas e adesivas aparecem em todas as amostras.

6.2 Cola DP490

Outra cola foi selecionada, sendo menos eficaz em aço inoxidável, a cola epóxi DP 490 fornecida pela 3M, possui excelente resistência ao calor e ao meio ambiente. O desempenho dos inibidores que utilizaram este tipo de cola é mostrado na figura 46.

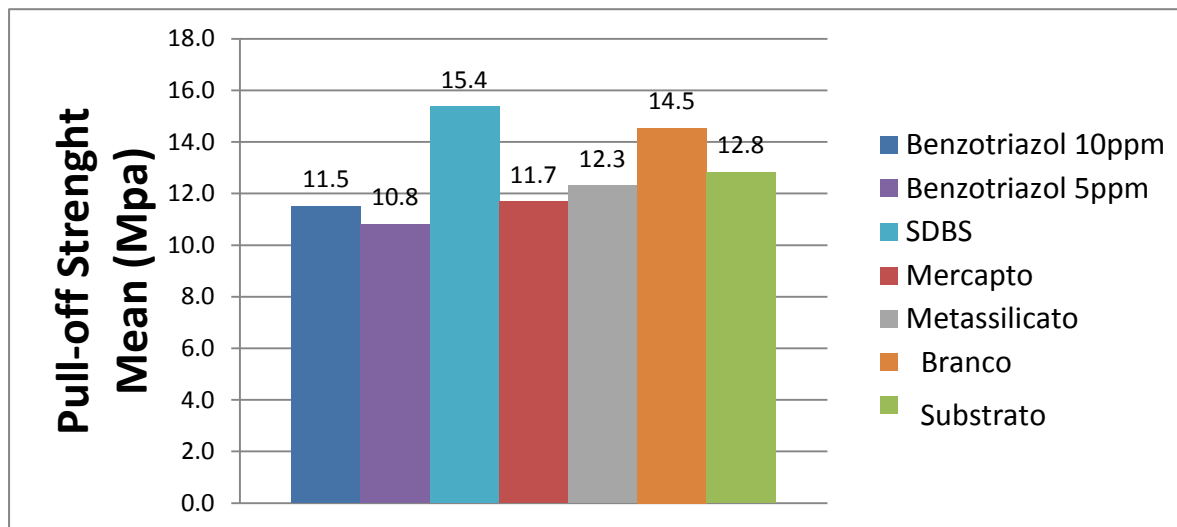
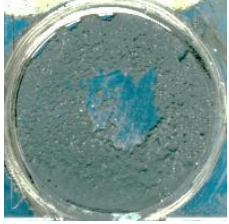


Figura 50 A comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP490.

A força adesiva do SDBS, neste caso, foi muito mais elevada do que todos os inibidores e o branco. As falhas ocorrem em ambos os casos: adesiva e corrosiva, o que explicita uma pior ancoragem da cola com a superfície do substrato mas ainda sim com uma predominância da falha coesiva, novamente explicitando que a força máxima de resistência da cola foi insuficiente para que pudéssemos medir a força máxima de cada inibidor (veja a figura 47).

	Falha	Figura Principal
Benzotriazol 10 ppm	Coesiva/Adesiva	 862

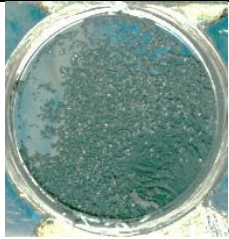



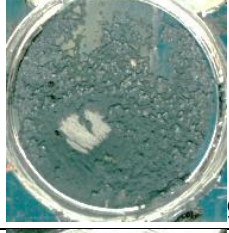

Benzotriazol 5 ppm	Coesiva/Adesiva	 879
SDBS	Coesiva/Adesiva na extremidade	 912
Mercapto	Coesiva/Adesiva	 897
Metassilicato	Coesiva/Adesiva na extremidade.	 928
Branco	Coesiva/Adesiva	 960
Substrato	Coesiva/Adesiva	 987

Figura 51 Comparação dos resultados de resistência de pull-off de todos os inibidores utilizando cola DP490.

7 Conclusões

Entre todos os inibidores utilizados o que apresentou melhor comportamento e a proteção da corrosão da superfície do aço inoxidável foi a benzotriazol com 85% de inibição corrosiva no processo de 2 STEPS com concentração 50ppm e com tempos de imersão de 4 e 8 horas, mantendo a mesma morfologia esperada do ZnO e utilizando-se deposições com duração de 5 segundos. Os valores alcançados pelos outros inibidores foram: Metassilicato de sódio 16%, dodecilbenzeno sulfonato de sódio 38% e Mercapto benzoimidazola 39,5%. Alguns inibidores quando aplicados em determinadas concentrações agiram de maneira contrária, não melhorando o comportamento contra a corrosão, mas diminuindo sua eficácia.

Cloreto de Cério e Nitrato de Cério não são aplicáveis na indústria (um dos objetivos buscados) porque emitiram gases tóxicos, produzidos quando em contato com ZnO e H_2O_2 em altas temperaturas.

Já os testes de pull-off foram inconclusivos e não resultaram em testes que pudessem representar alguma avanço industrialmente pois todos os inibidores revelaram valores de pull-off com pouca diferença em comparação com valores alcançados pelo branco. A predominância das falhas foi de origem coesiva, significando que a resistência entre a cola e o cilindro de alumínio foi inferior à resistência entre o substrato e a cola. Assim a cola não teve a resistência necessária para sabermos qual o melhor sistema adesivo considerando-se o ZnO e o inibidor.

8 Sugestões para futuros trabalhos

- Aplicação do ZnO sobre outros substratos.
- Aplicação de ZnO com inibidores verdes.
- Aplicação de inibidores verdes.
- Testes com os equipamentos XPS, GDOES podem fornecer informações mais precisas sobre a presença dos inibidores na superfície do substrato pois são técnicas mais sensíveis.

Bibliografia

¹ http://www.nanum.com.br/interna.php?area=textos&ididioma=1&escolha=o_que_e

² Quina, F. H. (Dezembro de 2004). *Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos*. Fonte: www.scielo.br: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000600031&script=sci_arttext

³ Farid Jamali Sheini, I. M. (2009). Influence of process variables on growth of ZnO nanowires by cathodic. *Elsevier*, pp. 6605 - 6611.

⁴ D. Vernardou, G. K. (2007). pH effect on the morphology of ZnO nanostructures. *Elsevier*, p. 8764.

⁵ Yongsheng Zhanga, K. Y. (2006). Selective-area growth and field emission properties of Zinc oxide. *Elsevier*, pp. 76 - 80.

⁶ Zurita Zulkifli, S. M. (2013). Fabrication of Nanostructured ZnO Films for Transparent Field Emission Displays. *Japanese Journal of Applied Physics*, p. 608.

⁷ Rolf Könenkamp, R. K. (2004). Vertical nanowire light-emitting diode. *Physics Faculty Publications and Presentations - Portland State University*, p. 6004.

⁸ SK Marathe, P. K. (2006). Efficient field emission from chemically grown inexpensive ZnO nanoparticles of different morphologies. *IOP Publishing*, p. 1932.

⁹ Hahn, A. U. (2006). Aligned hexagonal coaxial-shaped ZnO nanocolumns on steel alloy by thermal. *Applied Physics Letters* 88, p. 173120.

¹⁰ R.F. Zhuo, H. F. (2008). Multistep Synthesis, Growth Mechanism, Optical, and Microwave Absorption Properties of. *J. Phys. Chem. C*, p. 11767.

¹¹ Y. Chen, H.-J. K. (s.d.). Ga-Doped ZnO Films Grown on GaN Templates. *Physics Faculty Publications - Wright State University*, p. 559.

¹² S.-H. Jung, E. O. (2011). Sonochemical Method for Fabricating a High-performance ZnO Nanorod. *Journal of the Korean Physical Society*, Vol. 59, No. 1, p. 265.

¹³ <http://pt.wikipedia.org/wiki/Sonoqu%C3%ADmica>

¹⁴ Th. Pauporte, D. L. (2001). Hydrogen Peroxide Oxygen Precursor for Zinc Oxide Electrodeposition I. Deposition in Perchlorate Medium. *Electrochem. Soc*, p. 148.

¹⁵ J. Lee, Y. Tak, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) C63

¹⁶ T. Pauporte', D. Lincot, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) C310

¹⁷ T. Pauporte', D. Lincot, *J. Electroanal. Chem.* 517 (2001) 54

¹⁸ <http://www.malvern.com/br/products/measurement-type/zeta-potential/>

¹⁹ B. Ramezanzadeh, M. A. (2011). Studying the effects of micro and nano sized ZnO particles on the corrosion. *Elsevier*, p. 328.

²⁰ U.R. Evans, in: E. Arnold (Ed.), *The Corrosion and Oxidation of Metals*, Second Supplementary Volume, 1976, London, Chapters 5, 12 and 13.

²¹ H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control*, Wiley, New York, 1963, Chaps. 5, 8 and 10.

²² F.N. Speller, *Corrosion Causes and Prevention*, McGraw-Hill, New York, 1935.

²³ J. Benard (Ed.), *L'Oxidation des Mdtaux*, vols. 1 and 2, Gauthier-Villars, Paris, 1962.

²⁴ G. Wranglen, *An Introduction to Corrosion and Protection of Metals*, Institute for Metallskydd, Stockholm, 1972.

²⁵ M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solution, Pergamon Press, London, 1966.

²⁶ J.I. Bregman, Corrosion Inhibitors, Collier MacMillan Co., London, 1963.

²⁷ G.G. Eldredge, J.C. Warner, in: H.H. Uhlig (Ed.), The Corrosion Handbook, Wiley, New York, 1948, p. 905.

²⁸ C.C. Nathan (Ed.), Corrosion Inhibitors, National Association of Corrosion Engineers (NACE), Houston, Texas, 1973.

²⁹ N. Putilova, S.A. Balezin, V.P. Barannik, Metallic Corrosion Inhibitors, Pergamon Press, London, 1966, (translated from Russian).

³⁰ M. Brooke, Chem. Eng. 69 (1962) 134.

³¹ M.W. Ranney, Inhibitors—Manufacture and Technology, Noyes Data Corp, New Jersey, 1976.

³² Pandian Bothi Raja, M. G. (2008). Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. *Elsevier*, 113-116.

³³ K. Aramaki, Corros. Sci. 43 (2001) 1573.

³⁴ B.R.W. Hinton, L. Wilson, Corros. Sci. 29 (1989) 967.

³⁵ S.M. Powell, H.N. McMurray, D.A. Worsley, Corrosion 55 (1999) 1040.

³⁶ M.A. Arenas, M. Bethencourt, F.J. Botana, J. de Damborenea, M. Marcos, Corros. Sci. 43 (2001) 157.

³⁷ K. Aramaki, Abstracts 68th Meeting of Electrochemical Society of Japan, 2001, p. 60; Corros. Sci., inpress.

³⁸ Aramaki, K. (2002). Cerium(III) chloride and sodium octylthiopropionate as an effective inhibitor mixture for zinc corrosion in 0.5 M NaCl. *Corrosion Science*, 1361–1374.

³⁹ N. Pirhady Tavandashti, S. S. (2010). Corrosion study of hybrid sol–gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. *Progress in Organic Coatings*, 384–391.

⁴⁰ K.F. Khaled, Mohammed A. Amin, Dry and wet lab studies for some benzotriazole derivatives as possible corrosion inhibitors for copper in M HNO₃, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2098–2106.

⁴¹ R. Ravichandran, S. Nanjundan, N. Rajendran, Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion of brass in NaCl solutions, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 241–250.

⁴² S. Mamas_, T. Kiyak, M. Kabasakalog˘lu, A. Koc, The effect of benzotriazole on brass corrosion, *Mater. Chem. Phys.* 93 (2005) 41–47.

⁴³ N.K. Allam, A. Abdel Nazeer, E.A. Ashour, A review of the effects of benzotriazole on the corrosion of copper and copper alloys in clean and polluted environments, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 961–969.

⁴⁴ Z. Chen, L. Huang, G. Zhang, Y. Qiu, X. Guo, Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers, *Corros. Sci.* 65 (2012) 214–222.

⁴⁵ A. Ababneh, M. Sheban, M. Abu-Dalo, S. Andreescu, Effect of benzotriazole derivatives on steel corrosion in solution simulated carbonated concrete, *Jordan J. Civ. Eng.* 3 (2009) 91–102.

⁴⁶ T. Notoya, T. Ishikawa, Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors for iron in sodium chloride solutions, *Bull. Faculty Eng. Hokkaido Univ.* 110 (1982) 1–6.

⁴⁷ P. Matheswaran, A.k. Ramasamy, Influence of benzotriazole on corrosion inhibition of mild steel in citric acid medium, *E-J. Chem.* 7 (2010) 1090–1094.

⁴⁸ S.M. Abd El Haleema, S. A. (2014). Environmental factors affecting the corrosion behaviour of reinforcing steel. VI. Benzotriazole and its derivatives as corrosion inhibitors of steel. *Corrosion Science*, 321–333.

⁴⁹ P. Morales-Gil, G. Negron-Silva, M. Romero-Romo, C. Angeles-Chavez, M. Palomar-Pardave, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 4733.

⁵⁰ S.M.A. Hosseini, A. Azimi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 728.

⁵¹ S.S. Abdel Rehim, O.A. Hazzazi, M.A. Amin, K.F. Khaled, *Corros. Sci.* 50 (2008) 2258.

⁵² C. Jeyaprabha, S. Sathiyarayanan, G. Venkatachari, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 4080.

⁵³ R. Álvarez-Bustamantea, G. N.-S.-Q.-H.-R.-P. (2009). Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels. *Electrochimica Acta*, 5393–5399.

⁵⁴ Sayed S Abd El Rehim, H. H. (2003). The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution. *Materials Chemistry and Physics*, 337–348.

⁵⁵ V. P. Solodkina, S. A. (1975). Effect of inhibited alkali medium on cyclic strength of duralumin. *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, 105–107.